



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Wydział Budownictwa

Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli

Wspólna Szkoła Doktorska

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Nikolina Poranek

**„Ocena możliwości zagospodarowania odpadów wtórnych z ITPOK w betonie
o zwiększonej szczelności”**

**„Assessment of the possibility of secondary waste from incineration plant utilization
in concrete”**

(Ko)Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Pikoń

(Ko)Promotor: dr hab. inż. Beata Łaźniewska-Piekarczyk, prof. PŚ

Nazwa dziedziny nauki: **nauki inżynieryjno-techniczne**

Nazwa dyscypliny naukowej: **Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka**

Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport

Gliwice 2023

Składam serdeczne podziękowania

Moim Kopromotorom

prof. dr hab. inż. Krzysztofowi Pikoniowi

za cierpliwość, cenne wskazówki i naukę

oraz

dr hab. inż. Beacie Łaźniewskiej-Piekarczyk, prof. PŚ

za włożony trud oraz nadzór w kolejnym etapie ścieżki naukowej.

Serdecznie dziękuję szczególnej osobie

za wiarę, wsparcie oraz pomoc przy napotkanych trudnościach.

Dziękuję koleżankom i kolegom

z Katedry Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli

oraz Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

za rady, pomoc i wskazówki, które pomogły uniknąć wielu błędów.

Dziękuję Rodzinie i Przyjaciółom

za obecność i wsparcie.

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ.....	6
STRESZCZENIE	7
ABSTRACT	8
SPIS RYSUNKÓW	9
SPIS TABEL	13
CEL	15
ZAKRES	17
1. WSTĘP	18
1.1. Gospodarka o Obiegu Zamkniętym.....	20
1.2. Gospodarka odpadami komunalnymi	24
1.3. Termiczne przekształcanie odpadów	24
1.4. Wpływ przemysłu budowlanego na środowisko	30
1.5. Charakterystyka składników betonu z wykorzystaniem UPS z ITPOK.....	33
1.5.1. Żużel.....	33
1.5.2. Popiół lotny	35
1.5.3. Popiół denny.....	38
1.5.4. Cement CEM I i CSA.....	39
1.5.5. Pozostałe składniki suche betonu	43
1.5.6. Dodatki i domieszki	44
1.5.7. Ocena fizykochemiczna UPS z ITPOK pod kątem zastosowania w betonie.....	45
1.5.8. Żużel jako kruszywo lekkie, popiół lotny jako dodatek do betonu typu II	55

1.5.9.	Przegląd przeprowadzonych badań	57
2.	METODYKA BADAWCZA	62
2.1.	Analiza fizycznych i chemicznych właściwości oraz wymywalności zanieczyszczeń 65	
2.2.	Analiza właściwości technologicznych zaczynów i zapraw cementowych	67
2.3.	Analiza cech mechanicznych i trwałościowych betonów	68
2.4.	Diagnostyka wytworzonego betonu na podstawie badania struktury.....	68
2.5.	Analiza wymywalności zanieczyszczeń, śladu węglowego i fitotoksyczności.....	69
3.	WYNIKI BADAŃ	71
3.1.	Analiza fizycznych i chemicznych właściwościowości oraz wymywalności zanieczyszczeń.....	71
3.2.	Analiza właściwości technologicznych zaczynów i zapraw cementowych	98
3.3.	Analiza cech mechanicznych i trwałościowych betonów	113
3.4.	Diagnostyka wytworzonego betonu na podstawie badania struktury.....	127
4.	UPS Z ITPOK W GOZ	139
5.	PRZYGOTOWANIE MIESZANEK BUDOWLANYCH.....	141
6.	ANALIZA ŚRODOWISKOWA I BADANIE FITOTOKSYCZNOŚCI.....	144
6.1.	Ślad węglowy	146
6.2.	Uszczuplenie zasobów abiotycznych	153
6.3.	Badanie fitotoksyczności	157
6.4.	Wymywalność zanieczyszczeń z betonów	162
6.5.	Zgodność z koncepcją GOZ	165

7. WNIOSKI	169
8. LITERATURA.....	176

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

APCr – ang. Air Pollution Control Residue

BAT – ang. Best Available Technology – Najlepsze dostępne technologie

CEM I 42,5 R - cement portlandzki o składzie zgodnym z wymaganiami normy PN-EN 197-1 i klasie wytrzymałości 42,5 R – Cement Portlandzki

CSA – Cement Wapniowo Siarczanoglinianowy

EWC – ang. European Waste Code – Europejski Katalog Odpadów

GOZ – Gospodarka o Obiegu Zamkniętym

ITPOK – Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych

LCA – ang. Life Cycle Assessment – Ocena Cyklu Życia

MSWIBA – ang. Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash – żużel z ITPOK o EWC 19 01 12

MSWIFA – ang. Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash – popiół lotny z ITPOK o EWC 19 01 07*

SDGs – ang. Sustainable Development Goals – Cele Zrównoważonego Rozwoju

w/c – stosunek wody do cementu

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy analizowano możliwość zagospodarowania ubocznych produktów spalania (UPS) takich jak żużel, popiół lotny i popiół denny z instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych (ITPOK) w betonie. Popiół lotny i denny sklasyfikowany jest wg Katalogu Odpadów jako odpad niebezpieczny (kod odpadu: 19 01 07*), natomiast żużel sklasyfikowany jest jako odpad inny niż niebezpieczny (kod odpadu: 19 01 12). Przeprowadzono badania fizykochemiczne oraz badania wymywalności zanieczyszczeń z UPS z ITPOK. Wytworzono zaprawy z odpadami wtórnymi z cementem portlandzkim (CEM I 42,5R) oraz cementem wapniowo siarczanoglinianowym (CSA), domieszkami upłynniającymi oraz napowietrzającymi, zeolitem oraz C₆H₈O₇. UPS z ITPOK oraz zaprawy cementowe i mieszanki betonowe zbadano pod kątem jakościowym oraz środowiskowym poprzez wykonanie wymywalności zanieczyszczeń, analizy środowiskowej oraz fitotoksyczności.

Efektem pracy jest technologia wykorzystująca UPS z ITPOK w betonie, co przyczynia się do obniżenia emisji ditlenku węgla, zmniejszenia wydobycia surowców naturalnych oraz obniżenia kosztów produkcji i zmniejszenia ilości odpadów na składowiskach odpadów.

W pracy wskazano parametry (m.in. gęstość objętościowa, zawartość siarki, chloru, wolnego wapna, miałkość, itp.) klasyfikujące UPS jako składniki betonu, gdzie żużel stanowi kruszywo lekkie, natomiast popiół lotny dodatek do klinkieru typu II.

Efektem przeprowadzonych badań jest zaprezentowana technologia i skład mieszanki, która posiada m.in. wysoką wodoszczelność, mrozoodporność, odporność na korozję siarczanową, etc. Przedstawiono również badania matrycy i struktury wewnętrznej betonu, w której wbudowane są zanieczyszczenia z UPS z ITPOK.

ABSTRACT

In doctoral thesis was analyzed the possibility of using combustion by-products such as municipal solid waste incineration bottom ash (MSWIBA), fly ash (MSWIFA), and boiler ash in concrete. MSWIFA and boiler ash classified as hazardous waste according to the European Waste Catalog (waste code: 19 01 07*), while MSWIBA is classified as non-hazardous waste (waste code: 19 01 12).

Physicochemical tests and tests of the leachability of pollutants from the MSWIBA, MSWIFA and boiler ash were carried out. Mortars with secondary waste with Portland cement (CEM I 42.5R) and calcium sulphate aluminate cement (CSA), fluidizing and air-entraining admixtures, zeolite and C₆H₈O₇ were produced. MSWIFA, MSWIBA and boiler ash as well as cement mortars and concrete mixes were tested in terms of quality and environment by performing contamination leachability, environmental analysis and phytotoxicity

The result of the work is a technology using MSWIBA and MSWIFA in concrete, which contributes to reducing carbon dioxide emissions, reducing the extraction of natural resources and reducing production costs and reducing the amount of waste in landfills.

The paper indicates the parameters (e.g. bulk density, content of sulphur, chlorine, free lime, fineness, etc.) classifying MSWIFA and MSWIBA as an additive to concrete, where MSWIBA is a lightweight aggregate, while MSWIFA is an additive to type II clinker.

The result of the research is the presented technology and composition of the mixture, which has, among others, high water resistance, frost resistance, resistance to sulphate corrosion, etc. The study of the matrix and the internal structure of concrete, in which impurities from the MSWIFA and MSWIBA are embedded, were also presented.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1. Priorytety Europejskiego Zielonego Ładu [2]	18
Rys. 1.2. Cele Zrównoważonego Rozwoju [4]	19
Rys. 1.3. Idealna Gospodarka o Obiegu Zamkniętym z zagospodarowaniem z UPS z ITPOK [30]	23
Rys. 1.4. Ilość zebranych odpadów komunalnych w latach 2013-2021 w Polsce [31]	24
Rys. 1.5. Liczba instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych w krajach europejskich oraz ilość wytwarzanych odpadów wtórnych w 2017 roku.....	25
Rys. 1.6. Schemat ITPOK [6]	27
Rys. 1.7. Schemat pierwszego etapu waloryzacji żużla	28
Rys. 1.8. Schemat drugiego etapu waloryzacji żużla	28
Rys. 1.9. Schemat oczyszczania gazów odlotowych	29
Rys. 1.10. Zmiana konsystencji w czasie mieszanki opartej na suchych kruszywach z recyklingu.....	34
Rys. 1.11. Komora spalania odpadów komunalnych oraz powstawanie żużla [5]	34
Rys. 1.12. Żużel po procesie waloryzacji z ITPOK, frakcja 0-8 mm	35
Rys. 1.13. Popiół lotny z oczyszczania gazów odlotowych w ITPOK	38
Rys. 1.14. Popiół denny (popiół paleniskowy)	39
Rys. 1.15. Produkcja klinkieru i cementu portlandzkiego[5].....	40
Rys. 1.16. Cement Portlandzki (CEM I 42,5R)	40
Rys. 1.17. Schemat produkcji klinkieru i cementu CSA [5]	42
Rys. 1.18. Cement wapniowo siarczanogliniany (CSA)	42
Rys. 1.19. Zeolit – frakcja pylista	43
Rys. 1.20. Piasek - kruszywo drobne	44
Rys. 1.21. Pęcznienie mieszanki betonowej z dodatkiem żużla spowodowane zawartością aluminium oraz wysokim pH [5]	46
Rys. 1.22. Przykład próbki betonu przedstawiający spękanie	47
Rys. 1.23. Rodzaje korozji betonu	53
Rys. 3.1. Badanie fazy szklistej żużla	76
Rys. 3.2. Krzywa przesiewu	81
Rys. 3.3. Analiza termiczna żużla	82
Rys. 3.4. Zestawienie wyników analizy termicznej dla próbki popiołu dennego	83
Rys. 3.5. Analiza termiczna próbki popiołu lotnego.....	84

Rys. 3.6. Ogólny obraz SEM i analiza EDS dla próbki żużla. EDS obejmuje cały widoczny obszar	86
Rys. 3.7. Zawartość żelaza w próbce żużla na obrazie SEM.....	87
Rys. 3.8. Zawartość cynku w próbce żużla na obrazie SEM.....	87
Rys. 3.9. Obraz SEM - zawartość zabrudzeń – spiek żużla, w którego skład wchodzi głównie bar i cynk.....	88
Rys. 3.10. Zawartość siarki w próbce żużla na obrazie SEM.....	88
Rys. 3.11. Ogólny obraz SEM i analiza EDS dla próbki popiołu lotnego. EDS obejmuje cały widoczny obszar.....	89
Rys. 3.12. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność złota w próbce	90
Rys. 3.13. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność baru, siarki, chloru i potasu w próbce	90
Rys. 3.14. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność cynku, tytanu, żelaza w próbce	91
Rys. 3.15. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność węgla z filtra węglowego w próbce	91
Rys. 3.16. Dyfraktogram rentgenowski próbki żużla.....	92
Rys. 3.17. Badanie XRD dla popiołu lotnego	94
Rys. 3.18. Pęcznienie zapraw cementowych.....	98
Rys. 3.19. Wodożądność żużla o frakcji 0-8 mm oraz 0,125 - 0,2 mm oraz piasku normowego	100
Rys. 3.20. Badanie w czasie rozplywu mieszanki napowietrzanej z żuzłem namoczonym wodą w ilości 120g oraz 60g.....	102
Rys. 3.21. Pomiar rozplywu w czasie mieszanek nienapowietrzonych i napowietrzonych z żuzłem moczonym przez 12h.....	103
Rys. 3.22. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z żuzłem namoczonym napowietrzonym i nienapowietrzonym, MPa.....	104
Rys. 3.23. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z żuzłem namoczonym napowietrzonym oraz nienapowietrzonym, MPa.....	104
Rys. 3.24. Konsystencja zapraw bezpośrednio po wymieszaniu i zachowanie w czasie do 120 minut.....	106
Rys. 3.25. Zawartość powietrza w zaprawach bezpośrednio po wymieszaniu i zachowanie w czasie do 60 minut.....	107
Rys. 3.26. Czas wiązania i wodożądność zaczynów cementowych.....	108

Rys. 3.27. Wytrzymałość na ściskanie zapraw nienapowietrzonych.....	109
Rys. 3.28. Wytrzymałość na ściskanie zapraw napowietrzonych.....	110
Rys. 3.29. Wytrzymałość na zginanie zapraw nienapowietrzonych.....	110
Rys. 3.30. Wytrzymałość na zginanie zapraw napowietrzonych.....	111
Rys. 3.31. Skurcz zapraw.....	112
Rys. 3.32. Spękane próby z zawartością surowego popiołu dennego.....	113
Rys. 3.33. Rozkład zawartości powietrza w betonach w zależności od wymiarów porów (klas).....	115
Rys. 3.34. Przebieg reakcji prowadzących do karbonatyzacji z powietrzem i hydratacją klinkieru.....	116
Rys. 3.35. Badanie wytrzymałości prób betonowych.....	123
Rys. 3.36. Prawidłowe zniszczenie próby.....	123
Rys. 3.37. Średnia wytrzymałość betonów z dodatkiem popiołu lotnego, MPa.....	124
Rys. 3.38. Średnia wytrzymałość betonu z dodatkiem żużla, MPa.....	124
Rys. 3.39. Średnia wytrzymałość betonu z dodatkiem żużla i popiołu, MPa.....	125
Rys. 3.40. Badanie głębokości penetracji betonu z dodatkiem żużla.....	127
Rys. 3.41. Badanie głębokości penetracji betonu z dodatkiem żużla.....	127
Rys. 3.42. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba referencyjna.	128
Rys. 3.43. Cząstka piasku pokryta fazami CSH i CASH w próbce referencyjnej.....	129
Rys. 3.44. Fazy CSH i CASH pokrywające cząstkę piasku w próbce referencyjnej.....	129
Rys. 3.45. Fazy CSH i CASH w próbce referencyjnej.....	130
Rys. 3.46. Ettringit w próbce referencyjnej.....	130
Rys. 3.47. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba z żuzłem.....	131
Rys. 3.48. Ettringit w próbce z żuzłem.....	132
Rys. 3.49. Ziarno krzemu w próbce z żuzłem.....	132
Rys. 3.50. Zanieczyszczenie z żuzła zawarte w próbce, w które skład wchodzi aluminium, wapń, siarka, krzem i magnez.....	133
Rys. 3.51. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba z popiołem lotnym.....	134
Rys. 3.52. Obecność cząstek piasku i cynku w próbce z popiołem lotnym.....	134
Rys. 3.53. Fazy CSH i CASH w próbce z popiołem lotnym.....	135
Rys. 3.54. Ślady tytanu w próbce z popiołem lotnym.....	135
Rys. 3.55. Ettringit w próbce z popiołem lotnym.....	136
Rys. 3.56. Dyfraktogram rentgenowski próbki z żuzłem.....	137

Rys. 3.57. Dyfraktogram rentgenowski próbki z popiołem lotnym.....	138
Rys. 6.1. Przykładowe porównanie wpływu na środowisko dla czterech scenariuszy[226] .	146
Rys. 6.2. Oddziaływanie na środowisko scenariusza dotyczącego składowania żużla i wykorzystania w drogownictwie zgodnie z metodą EDIP97 (SETw - Stored Ecotoxicity water; SET s Stored Ecotoxicity soil)	147
Rys. 6.3. Ślad węglowy wybranych kruszyw (Metoda: IPCC GWP 100a) [239]	150
Rys. 6.4. Skład betonów w 4 scenariuszach.....	151
Rys. 6.5. Ekwiwalentna emisja CO ₂ dla poszczególnej ilości wykorzystanego składnika w betonie	152
Rys. 6.6 Ślad węglowy dla 4 scenariuszy	152
Rys. 6.7. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych dla poszczególnych składników betonów z 4 scenariuszy, kg Sb eq.....	154
Rys. 6.8. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych dla poszczególnych składników betonów z 4 scenariuszy, MJ.....	155
Rys. 6.9. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych 4 scenariuszy, kg Sb eq	155
Rys. 6.10. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych 4 scenariuszy, MJ	156
Rys. 6.11. Test fitotoksyczności wykonany na ziarnach rzeżuchy (<i>Lepidium sativum</i>)	159
Rys. 6.12. Średnia długość pędu i korzenia rzeżuchy po 7 dniach	160
Rys. 6.13. Współczynnik inhibicji wzrostu pędu i korzenia po 7 dniach	161
Rys. 6.14. Średnia długość korzenia i pędu dla wyciągu wodnego z bloczków betonowych	162

SPIS TABEL

Tab. 1.1. Skład fizykochemiczny popiołów lotnych z literatury	36
Tab. 1.2. Metale ciężkie w wybranych popiołach lotnych, mg/kg.....	37
Tab. 1.3. Podstawowe składniki klinkieru portlandzkiego	41
Tab. 1.4. Podstawowy skład CSA	43
Tab. 3.1. Analiza fizykochemiczna odpadów o kodach 19 01 12 (żużel), 19 01 07* (popiół lotny), 19 01 07* (popiół denny).....	72
Tab. 3.2. Straty prażenia (LOI) w temperaturze 600°C, 815°C i 950°C	73
Tab. 3.3. Straty prażenia klasyfikujące beton wg normy PN-EN 450-1:2012.....	74
Tab. 3.4. Zawartość metali ciężkich w odpadach.....	75
Tab. 3.5. Analiza sitowa żużła	78
Tab. 3.6. Analiza sitowa bazaltu frakcji 2-8 mm	79
Tab. 3.7. Analiza sitowa całego kruszywa	80
Tab. 3.8. Analiza DTG żużła.....	81
Tab. 3.9. Zestawienie wyników analizy termicznej dla próbki popiołu dennego	83
Tab. 3.10. Analiza termiczna próbki popiołu lotnego	84
Tab. 3.11. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki żużła.....	93
Tab. 3.12. Fazy zidentyfikowane za pomocą analizy XRD dla popiołu lotnego	94
Tab. 3.13. Właściwości wyciągu wodnego z odpadów.....	95
Tab. 3.14 Właściwości fizykochemiczne wyciągów wodnych z odpadów	96
Tab. 3.15. Wymywalność metali ciężkich z UPS z ITPOK.....	97
Tab. 3.16. Badania wytrzymałościowe – żużel stanowi 100% masy kruszywa (1350 g).....	99
Tab. 3.17. Ekstrakt wodny pH zapraw żużła z CEM I 42,5 R i CSA	99
Tab. 3.18. Składy zapraw z żużlem, [g] oraz rozplływ, [cm].....	100
Tab. 3.19. Skład ostateczny zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych z żużlem namoczonym oraz rozplływ i zawartość powietrza.....	101
Tab. 3.20. Składy zapraw z żużlem moczonym 12h.....	103
Tab. 3.21. Skład zapraw z popiołem lotnym, [g]	105
Tab. 3.22. Odporność zapraw cementowych na agresję siarczanową wg PN-B 19707:2003 z popiołem.....	112
Tab. 3.23. Składy betonów napowietrzonych oraz zawartość powietrza.....	114
Tab. 3.24. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z dodatkiem popiołu lotnego wg PN-EN 12390-12.....	116

Tab. 3.25. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z dodatkiem żużla.....	116
Tab. 3.26. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z żużlem i popiołem	117
Tab. 3.27. Przenikalność jonów chlorkowych wg ASTM C 1202.....	117
Tab. 3.28. Klasy ekspozycji XF wg PN-EN 206	118
Tab. 3.29. Wymagania dla klas ekspozycji XF wg PN-EN 206	118
Tab. 3.30. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu BNB	119
Tab. 3.31. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu BN.....	120
Tab. 3.32. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu N	121
Tab. 3.33. Badanie mrozoodporności betonów z odpadami wtórnymi z ITPOK	122
Tab. 3.34. Badanie betonów na mrozoodporność bez obecności soli.....	126
Tab. 3.35. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki z żużlem.....	137
Tab. 3.36. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki z popiołem lotnym	138
Tab. 6.1. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z betonów.....	163
Tab. 6.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów	164

CEL

Celem nadrzędnym niniejszej pracy jest opracowanie technologii wytwarzania materiału budowlanego zgodnego z zasadami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ), polegającego na wykorzystaniu Ubocznych Produktów Spalania (UPS) z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w mieszance betonowej. Do UPS zaliczają się odpady o kodach 19 01 07* - odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych, czyli popiół lotny i popiół dennym oraz 19 01 12 - żużle i popioły paleniskowe, zwane dalej żużlem. Aby osiągnąć właściwą konsystencję, wytrzymałość i właściwości mechaniczne, w mieszance wykorzystano domieszki i dodatki.

W celu obniżenia negatywnego wpływu na środowisko, popiół lotny wykorzystano jako dodatek do energochłonnego i wysokoemisyjnego klinkieru, natomiast żużel pełni funkcję zamiennika kruszywa naturalnego (lekkiego). Dzięki wykorzystaniu UPS z ITPOK w branży budowlanej ślad węglowy zostaje obniżony, a wydobycie surowców naturalnych jest mniejsze. Cel pracy wpisuje się w gospodarkę cyrkularną, ponieważ opracowana technologia umożliwia zagospodarowanie UPS, co z kolei obniża ilość składowanych odpadów. Zagospodarowanie UPS jest obszarem priorytetowym w mapie drogowej wdrażania GOZ w Polsce. Tematyka pracy wpisuje się również w cel osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku, European Green Deal przyjęty przez Komisję Europejską oraz Cele Zrównoważonego Rozwoju przyjętej przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ), których plan działania opiera się na zrównoważonej produkcji oraz konsumpcji.

W pracy postawiono następujące hipotezy badawcze:

1. Zastosowanie Ubocznych Produktów Spalania (UPS) z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w mieszance betonowej przyczynia się do zmniejszenia wymywalności metali ciężkich, o ponad 80%.
2. Wykorzystanie popiołu lotnego jako składnika innego niż klinkier w betonie lub żużla jako zamiennika kruszywa lekkiego (naturalnego) przyczyni się do obniżenia śladu węglowego w porównaniu do wytworzenia konwencjonalnej mieszanki betonowej.
3. Odpad 19 01 12 (żużel) jako kruszywo lekkie nasączone wodą zapewnia pielęgnację wewnętrzną sprzyjającą uszczelnieniu betonu i ograniczeniu skurczu.

4. Jest możliwe stworzenie betonu z wykorzystaniem UPS z ITPOK w taki sposób, aby prowadziło to do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych oraz zużycia surowców abiotycznych w porównaniu z betonem konwencjonalnym i jest to zgodne koncepcją Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ).

ZAKRES

Zakres niniejszej pracy obejmuje zadania badawcze:

1. Analiza fizycznych i chemicznych właściwości UPS z ITPOK, ze szczególnym uwzględnieniem stopnia wymywalności potencjalnych zanieczyszczeń.
2. Wytworzenie zaczynów i zapraw cementowych z udziałem UPS z ITPOK oraz ich analiza pod kątem właściwości technologicznych.
3. Wytworzenie betonów z udziałem UPS z ITPOK oraz analiza cech mechanicznych i trwałościowych.
4. Diagnostyka wytworzonego betonu na podstawie badania struktury.
5. Analiza środowiskowa wytworzonych betonów, które są efektem opracowanej technologii z udziałem UPS z ITPOK.

Rezultatem zadania 1 jest znajomość składu chemicznego UPS z ITPOK oraz ich właściwości fizycznych. Na podstawie składu chemicznego i właściwości fizycznych opracowano składy zapraw cementowych, które są rezultatem zadania 2. W zakres zadania 2 uwzględnione zostały również badania jakościowe oraz właściwości technologiczne zapraw i zaczynów cementowych z udziałem UPS z ITPOK, na których podstawie było możliwe zaprojektowanie i opracowanie technologii wytwarzania mieszanek betonowych, które wchodzą w zakres zadania 3. Mieszanki betonowe zostały zbadane pod kątem jakościowym i trwałościowym, w tym pod kątem mrozoodporności w obecności soli oraz bez obecności soli. W zadaniu 4 przeprowadzono diagnostykę struktury wytworzonego betonu, z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego oraz badania XRD, a tym samym potwierdzono wbudowanie się zanieczyszczeń do matrycy betonu oraz wytworzenie składników hydratacji cementu. W ostatnim 5 zadaniu badawczym zbadano wymywalność zanieczyszczeń oraz porównano je z obowiązującymi regulacjami prawnymi, które zawierają najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń do wprowadzania do wód i ziemi oraz składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych oraz innych niż niebezpieczne. Obliczono również ślad węglowy wybranych mieszanek betonowych oraz wykonano badanie fitotoksyczności. Na podstawie badań określono optymalny skład i sposób wytworzenia mieszanek betonowych oraz ich zgodność z koncepcją GOZ.

1. WSTĘP

Globalne ocieplenie i jego skutki tj. zmiana bioróżnorodności ekosystemów, topnienie lodowców, katastrofy naturalne, a w konsekwencji starty ekonomiczne i ludzkie spowodowały konieczność do szeregu zmian prawnych i politycznych. Celem Unii Europejskiej jest osiągnięcie neutralności klimatycznej do roku 2050, natomiast Chiny, druga światowa gospodarka, mają w planach osiągnąć ten sam cel do 2060 roku. Do pierwszych planów i aktów prawnych Europejskiego Zielonego Ładu należy Europejskie Prawo o Klimacie, Europejski Pakt na Rzecz Klimatu, Plan w zakresie celów klimatycznych na 2030 r., czy Strategia UE w zakresie przystosowania się do zmiany klimatu. Podejmowane działania mają na celu zmniejszenie emisyjności, ochronę środowiska naturalnego m.in. poprzez ochronę zasobów naturalnych, zmniejszenie emisji zanieczyszczeń i poszanowanie bioróżnorodności, inwestycje w nowoczesne rozwiązania i badania na rzecz środowiska, ograniczenie wytwarzania odpadów oraz ich recykling [1]. Na Rys. 1.1 przedstawiono priorytety Europejskiego Zielonego Ładu (ang. European Green Deal - EGD).

Pierwszy kontynent neutralny dla klimatu	Zmniejszenie o 55%	3 mld
do 2050 r.	emisji gazów cieplarnianych netto w 2030 r. w porównaniu z poziomem z 1990 r.	drzew posadzonych w UE do 2030 r.

Rys. 1.1. Priorytety Europejskiego Zielonego Ładu [2]

Cele przedstawione przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ) na rzecz klimatu, a zawarte w Agendzie na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030 są zbieżne z celami EGD [3], Agenda została przyjęta Rezolucją Zgromadzenia Ogólnego w 2015 roku przez wszystkie 193 państwa członkowskie. Zawiera ona 17 Celów Zrównoważonego Rozwoju oraz 169 działań. Na Rys. 1.2 przedstawiono nazwy, cele zrównoważonego rozwoju i loga (logotypy oraz sygnety) opublikowane przez ONZ.



Rys. 1.2. Cele Zrównoważonego Rozwoju [4]

Cele Zrównoważonego Rozwoju mają zostać osiągnięte do 2030 roku. Cele wpisują się w pięć obszarów, tj. ludzie, planeta, dobrobyt, pokój i partnerstwo - ang. 5xP (people, planet, prosperity, peace, partnership) [5]–[7].

Istnieje konsensus pomiędzy Organizacją Narodów Zjednoczonych (ONZ) oraz Unią Europejską (UE) co do tego, że wzrost temperatury o 2 stopnie Celsjusza w porównaniu do okresu przedindustrialnego stanowi poważne zagrożenie wynikające z ocieplenia klimatu. Strony Konwencji Ramowej ONZ, podczas spotkania w Kopenhadze w 2009 roku, uzgodniły, że celem ich działań powinno być zapobieżenie przekroczeniu wartości krytycznej temperatury, które mogłoby mieć poważne skutki dla klimatu i ludzkości. Podniesienie globalnej średniej temperatury wg. stron wiąże się bezpośrednio z działalnością antropogeniczną. Rozwiązaniem jest osiągnięcie zerowej emisji netto gazów cieplarnianych do atmosfery, co wiąże się m.in. dzięki zmianie gospodarki linearnej na cyrkularną. Istotne jest zmniejszenie energochłonności przemysłu, minimalizowanie wytwarzania odpadów i recykling, rozwój technologii i Czystsza Produkcja oraz pełniejsze wdrożenie analiz opartych na ocenie cyklu życia, w celu wypracowania bezpieczniejszych rozwiązań dla środowiska i lepszego planowania produkcji i zagospodarowania odpadów [5]–[7].

1.1. Gospodarka o Obiegu Zamkniętym

GOZ jest modelem ekonomicznym zaprojektowanym w celu promowania zrównoważonego rozwoju i ograniczenia wytwarzania odpadów poprzez minimalizację zużycia zasobów oraz maksymalizację wykorzystania wartości produktów i materiałów w całym cyklu ich życia. Celem jest stworzenie zrównoważonej gospodarki, w której zasoby pozostają w użyciu tak długo, jak to możliwe, ilość odpadów jest minimalizowana, a te które powstaną są zwracane ponownie do obiegu. Celem jest zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko związanego z działalnością człowieka. Gospodarka cyrkularna ma na celu jak najdłużej utrzymać wartość rynkową produktów [8]–[14].

Wówczas następuje zawrót do obiegu, a jedynie jego niewielki udział może stanowić balast lub być częścią strumienia nie nadającego się do ponownego użycia. Wprowadzenie GOZ wiąże się z korzyściami środowiskowymi i ekonomicznymi [15]–[17]. Prowadzi do bardziej innowacyjnych i wydajnych sposobów produkcji i konsumpcji oraz pozwala na zmniejszenie kosztów związanych z wykorzystaniem energii i zasobów, co skutkuje optymalizacją produkcji i zmniejszeniem ryzyka i podatności przedsiębiorstwa na wahania dostępności materiałów i surowców podstawowych.

Koncepcja GOZ istnieje już od kilkudziesięciu lat. Allan Kneese już w 1988 w „The Economics of Natural Resources ” wprowadza określenie GOZ po raz pierwszy i wspomina, że zasoby naturalne są ograniczone. Koncepcja jednak w ostatnich latach zyskała na znaczeniu, ze względu na postępujące zmiany klimatu. Najwcześniejszym przykładem działań na rzecz wdrożenia GOZ w praktyce jest wprowadzenie przez Rząd Szwecji z lat 60 XX wieku podatku od surowców pierwotnych. Miał on na celu zachęcić do recyklingu i redukcji wytwarzania odpadów.

W latach 80. koncepcja GOZ zyskała na znaczeniu i popularności głównie w Europie. W 1987 r. Światowa Komisja ds. Środowiska i Rozwoju opublikowała Raport Brundtland, potocznie znany jako *Nasza Wspólna Przyszłość*. W raporcie podkreślano znaczenie zrównoważonego Rozwoju oraz promowano cyrkularność. W latach 90 Unia Europejska zaczęła promować GOZ poprzez wprowadzanie polityki i przepisów, w tym Unijnej Dyrektywy Ramowej w sprawie odpadów w 1991 r. Dyrektywa ustanowiła najważniejsze zasady dla gospodarowania odpadami oraz podkreślała znaczenia ograniczenia ilości odpadów oraz zwracania ich o obiegu.

W 2010 roku powstała fundacja Ellen MacArthur, której działalność zmierza do promocji koncepcji GOZ oraz zachęca do przyjęcia modelu cyrkularnego firmy, organizacje i podmioty decyzyjne do przyjęcia jej zasad. Fundacja promuje odejście od gospodarki linearnej (ang. take-make-waste) i zachęca przyjęcia zasad modelu cyrkularnego (ang. reduce-reuse-recycle), w którym priorytetem jest efektywne i zrównoważone zarządzanie zasobami oraz redukcja i minimalizowanie powstawaniu odpadów.

W 2015 roku Komisja Europejska wprowadzała plan „Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy”, który przedstawia konkretny program i priorytety dotyczące ochrony środowiska [18], [19]. Do najważniejszych obszarów wprowadzenia GOZ należy produkcja, konsumpcja, gospodarka odpadami, poszerzenie rynku korzystającego z zasobów wtórnych (recyklingowych), wprowadzenie innowacji i nowych inwestycji oraz monitorowanie całego procesu. Obszarami priorytetowymi są: tworzywa sztuczne, marnowanie żywności, surowce krytyczne, budownictwo i rolnictwo, biomasa [20].

Obecnie GOZ jest globalną koncepcją, w myśl której wiele firm, rządów i organizacji wprowadza cyrkularność w różnych branżach i sektorach. Rośnie również uznanie potencjału GOZ w zakresie napędzania zrównoważonego wzrostu gospodarczego i tworzenia nowych możliwości przemysłowych i biznesowych.

Promowanie, rozpowszechnianie oraz wdrażanie GOZ jest związane z wielopłaszczyznowym podejściem oraz działaniem, które opiera się na trzech podstawowych filarach, tj. ekonomia, społeczeństwo i środowisko. Zrównoważony rozwój to równomierne poszanowanie wskazanych filarów, ponieważ pomimo najlepszej technologii oraz urbanizacji, komfortowe życie nie jest możliwe w zanieczyszczonym środowisku [21].

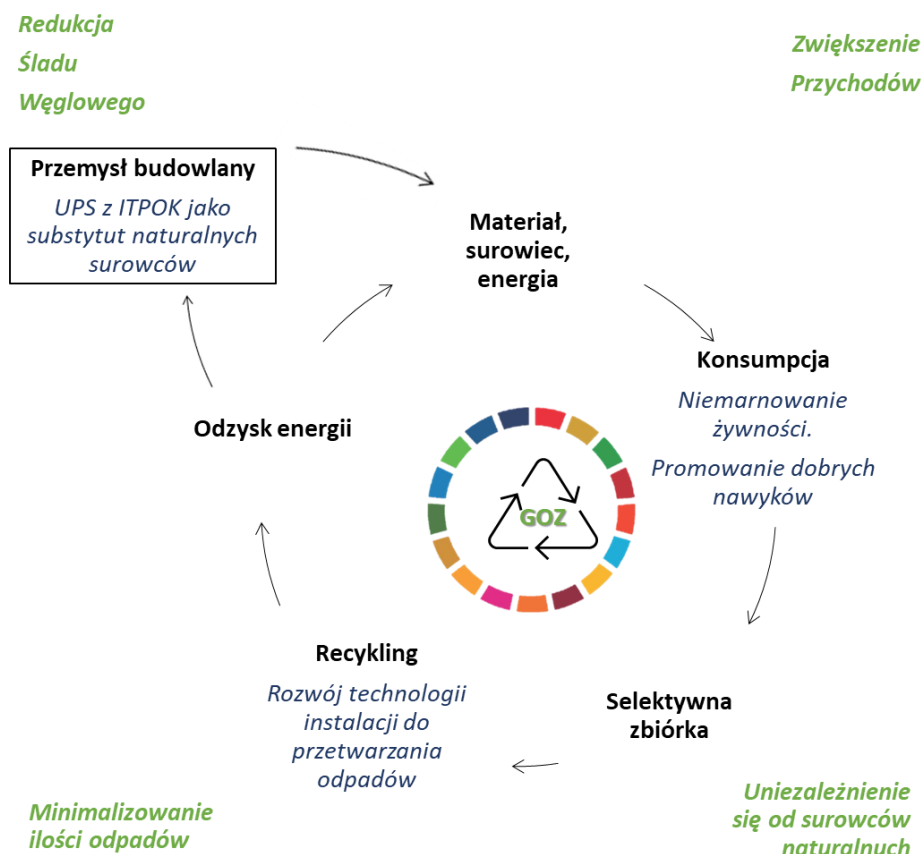
Komisja Europejska przyjęła nowy plan działania dotyczący GOZ (ang. New Circular Economy Action Plan – CEAP) w marcu 2020 [22]. Plan działania ma pomóc w osiągnięciu unijnego celu osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050. Plan działania obejmuje zakaz składowania odpadów komunalnych na poziomie wyższym niż 10% do roku 2035. Odpady opakowaniowe, które stanowią główny strumień odpadów komunalnych mają być poddane w 70% procesowi recyklingu do 2030 roku (w tym tworzywo sztuczne 55%, drewno 30%, metale żelazne 80%, aluminium 60%, szkło 75%, papier i tektura 85%). Całkowity cel recyklingu odpadów komunalnych do 2035 roku wynosi 65% [23]. Odzysk energii jest na czwartym miejscu w hierarchii postępowania z odpadami i do roku 2030 ma wynosić

maksymalnie 30% przetwarzania odpadów komunalnych. Procesowi odzysku poddawane są odpady reszkowe bądź zmieszane oraz nienadające się do ponownego wykorzystania.

Termiczne przetwarzanie jest nieodłącznym elementem gospodarki odpadami oraz najbardziej higieniczną metodą utylizacji niektórych rodzajów odpadów [24]. Aktualnie Instalacje Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOKi) uważane za optymalne rozwiązanie do zagospodarowania zanieczyszczonych lub wielokrotnie przetworzonych odpadów, które straciły swoje właściwości fizykochemiczne i jakość tj. zabrudzone, zatłuszczone opakowania i resztki, wielokrotnie przetworzone materiały takie jak papier czy plastik.

Nowoczesne ITPOKi są zgodne z BAT (ang. Best Available Techniques / Technology – Najlepsze dostępne techniki, określone przez dyrektywę Integrated Pollution Prevention and Control (IPCC)), wyposażone w systemy oczyszczania gazów odlotowych oraz przystosowane do odzysku ciepła i wytwarzania energii elektrycznej. ITPOKi spełniają wysokie wymagania zapisane w dyrektywie emisji przemysłowej, ang. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and the Council on industrial emissions (the Industrial Emissions Directive or IED) [25]. Związki siarki, metali ciężkich, polichlorowane dibenzo-p-dioksyny oraz furany wychwytywane są w systemie oczyszczania gazów odlotowych na filtrach zazwyczaj workowych. Niestety po oczyszczeniu gazów odlotowych powstają niebezpieczne popioły lotne, które obecnie są składowane. Popiół lotny jest zestalany w procesie stabilizacji i solidyfikacji (s/s) w monobloki i umieszczany w przeznaczonych do tego składowiskach. Składowisko zazwyczaj umieszczone jest pod ziemią, a monolit stanowi uzupełnienie pustki wydobywczej. Pomimo spełniania funkcji wzmacniającej teren, pustki wydobywczej mają ograniczoną kubaturę, a składowanie nie wpisuje się w GOZ [26]–[29].

W ITPOK powstają duże ilości żużla. Obecnie jest on wykorzystywany jako domieszka do kruszywa naturalnego w podbudowie dróg. Powstają również w niewielkiej ilości pyły i popioły procesowe, np. popiół denny, z paleniska. Na Rys. 1.3 przedstawiono schemat GOZ z uwzględnieniem UPS z ITPOK.

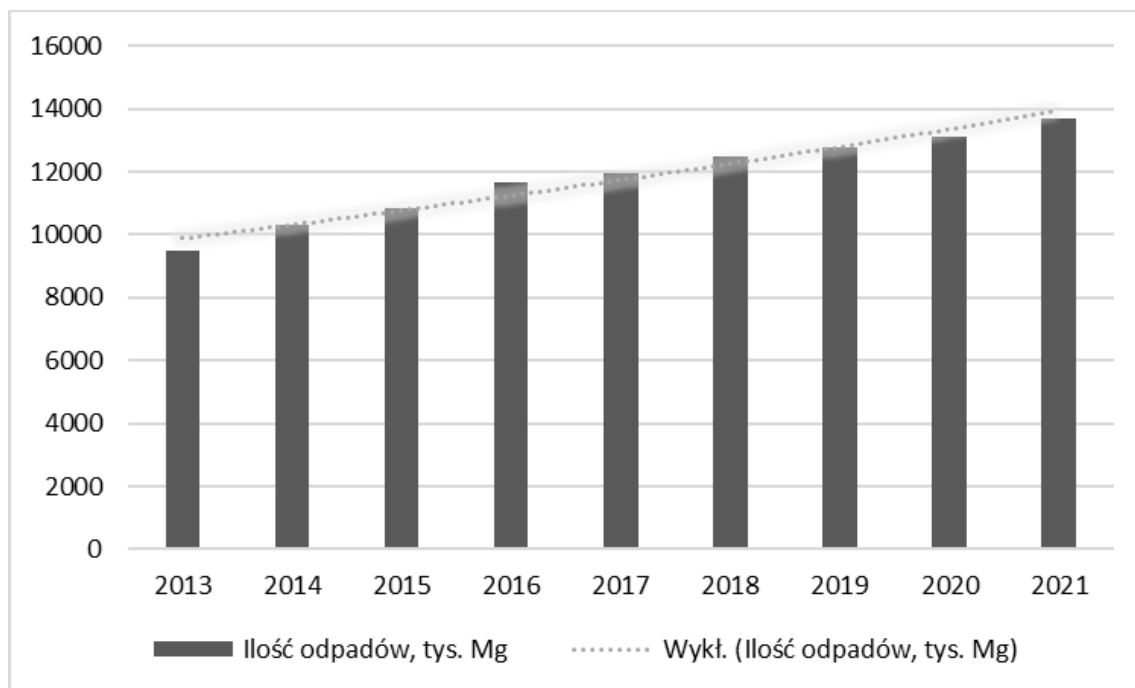


Rys. 1.3. Idealna Gospodarka o Obiegu Zamkniętym z zagospodarowaniem z UPS z ITPOK [30]

Jeżeli UPS zostałyby w całości wykorzystane ponownie w przemyśle, wówczas ITPOKi stanowiłyby ważny element wdrażania GOZ. Jest to przykład wykorzystania przemysłu wysokiej technologii (ang. High-tech industry) w gospodarce odpadami, gdzie instalacja opiera się na najnowszych osiągnięciach naukowych w procesie produkcyjnym oraz samym produkcie. Efektywny węzeł oczyszczania spalin minimalizuje, bieżący monitoring jak również domykanie obiegu poprzez wykorzystanie UPS to kierunki zgodne z koncepcją GOZ.

1.2. Gospodarka odpadami komunalnymi

Ilość zebranych odpadów na podstawie danych z GUS w Polsce wzrasta, co przedstawiono na rysunku Rys. 1.4.



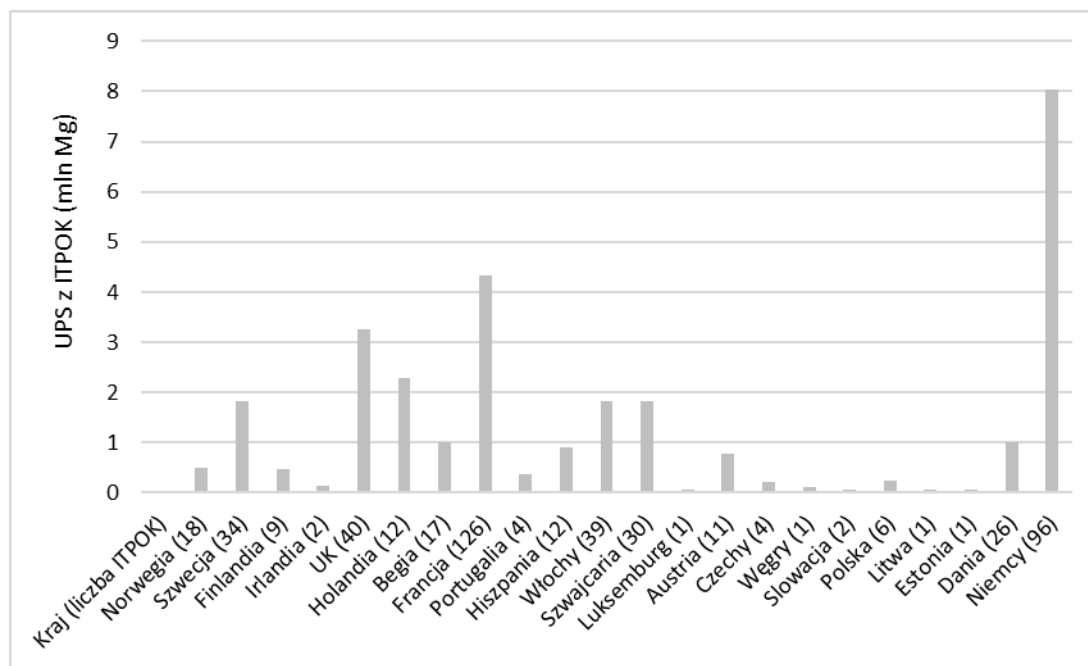
Rys. 1.4. Ilość zebranych odpadów komunalnych w latach 2013-2021 w Polsce [31]

Jak pokazano na rysunku Rys. 1.9, w Polsce znajduje się znacząco mniej ITPOKów niż w innych krajach UE, tj. Francja czy Niemcy. W związku z regulacjami prawnymi zmierzającymi do zakazu składowania odpadów, rosnącą ilością odpadów, brakiem instalacji końcowego zagospodarowania odpadów palnych w Polsce, można dojść do wniosku, że budowa kolejnych ITPOKów jest konieczna. Efektem tego będzie wzrost ilości UPS [32].

Na przedostatnim stopniu hierarchii postępowania z odpadami znajduje się termiczne przetwarzanie odpadów. Obecnie nie jesteśmy w stanie poddać w 100% recyklingowi wszystkich odpadów, a składowanie nie wpisuje się w GOZ stąd istnieje pilna konieczność tego sposobu zagospodarowania odpadów i zastąpienia go bardziej efektywnymi metodami.

1.3. Termiczne przekształcanie odpadów

Na Rys. 1.5 przedstawiono ilość ITPOKów w wybranych krajach europejskich [33].



Rys. 1.5. Liczba instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych w krajach europejskich oraz ilość wytwarzanych odpadów wtórnych w 2017 roku

Problemem wiążącym się z budową ITPOK jest powszechny opór społeczny związany z licznymi obawami negatywnego ich wpływu na środowisko oraz wysokimi kosztami inwestycyjnymi. Problemem są też pozwolenia i decyzje środowiskowe.

Do zalet ITPOK należą:

- redukcja ilości odpadów - proces termicznego przekształcania może zmniejszyć objętość odpadów o 90%, co oznacza mniejsze potrzeby magazynowania i składowania odpadów,
- wykorzystanie odpadów jako źródła energii - proces termicznego przekształcania może generować ciepło, parę lub energię elektryczną, co pozwala na wykorzystanie odpadów jako alternatywnego źródła energii,
- zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych - termiczne przekształcanie może zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych w porównaniu z degradacją odpadów w warunkach beztlenowych,
- zmniejszenie zagrożenia dla zdrowia i środowiska - proces termicznego przekształcania może pomóc w zmniejszeniu ryzyka związanego z gromadzeniem odpadów, takich jak zapobieganie pożarom i wybuchom, a także ograniczyć emisję gazów szkodliwych dla środowiska i zdrowia publicznego,

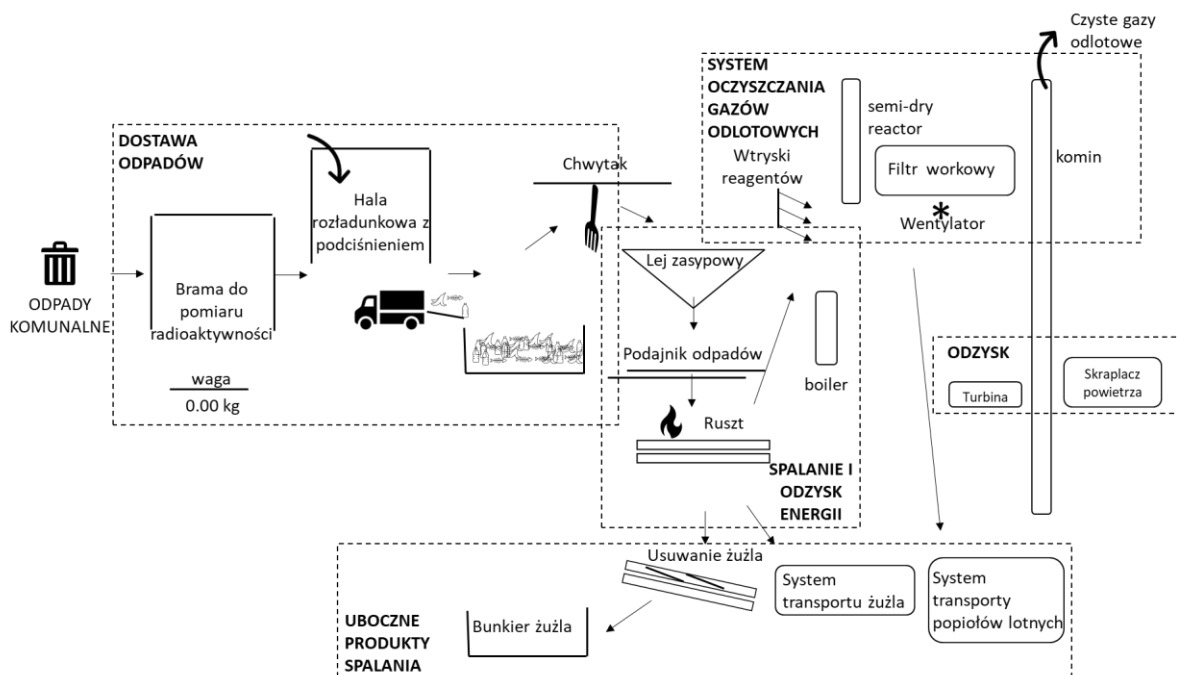
- recykling - niektóre procesy termicznego przekształcania odpadów, takie jak spalanie z odzyskiem energii, mogą umożliwić odzyskanie materiałów wartościowych, takich jak metale czy szkło, co przyczynia się do zwiększenia efektywności recyklingu,
- możliwość przetwarzanie odpadów silnie zanieczyszczonych i/lub higienizacja odpadów (istotne dla odpadów medycznych i weterynaryjnych, ale również podczas pandemii COVID-19).

Odzysk energii, który odbywa się m.in. w ITPOK stanowi ostatni element w łańcuchu gospodarowania odpadami (nie ujmując składowania, od którego się odchodzi). Instalacja, np. SUEZ Zielona Energia o wydajności 210 000 Mg/rok, przetwarza odpady o średniej wartości kalorycznej na poziomie 7,8 GJ/Mg, przy czym wytwarza ponad 300000 GJ ciepła oraz energii elektrycznej 113 000 MWh rocznie. Ilość wytworzonych odpadów stałych z oczyszczania gazów odlotowych to około 7800 Mg. Ilość wytworzonego żużła surowego wynosi 56000 Mg. W skład żużła surowego wchodzi żużel paleniskowy (52000 Mg), metale żelazne (3300 Mg) i nieżelazne (500 Mg) [34], [35].

Skład ilościowy i jakościowy odpadów wtórnych zależy od wsadu (morfologii odpadów komunalnych) oraz procesu spalania. Parametry rusztu, czas spalania, temperatura (min. 850°C) oraz system oczyszczania gazów odlotowych mają bezpośrednie przełożenie na skład fizykochemiczny żużła. Innymi czynnikami wpływającymi na charakter ubocznych produktów spalania (UPS) są zachowanie społeczne, system zbierania odpadów, miejsce pochodzenia odpadów, pora roku, zamożność społeczeństwa czy panujący trend gospodarczy. Na przykład w okresie zimowym w strumieniu odpadów może znajdować się popiół paleniskowy z gospodarstw domowych, czego nie będzie w sezonie letnim. Natomiast w okresie zimowym ogranicza się remonty, przez co nie są odbierane w takiej ilości odpady wielkogabarytowe, co w sezonie letnim. W lato zauważa się wzrost ilości odpadów plastikowych, opakowaniowych przez co kaloryczność odpadów wzrasta, natomiast zimą oprócz mniejszej ilości kupowanych butelek ma niestety miejsce ich spalanie w paleniskach domowych.

Skład morfologiczny odpadów komunalnych przyjmowanych na ITPOK ma wpływ na ciężkich, aluminium, siarki i chloru w UPS. Udział węgla organicznego w UPS z ITPOK jest związana z procesem spalania. Zawartość węgla lub wapna, które występuje w popiele lotnym związane jest z procesem oczyszczania gazów odlotowych. Na wjeździe do ITPOK zainstalowana jest brama do pomiaru radioaktywności, która eliminuje niebezpieczeństwo

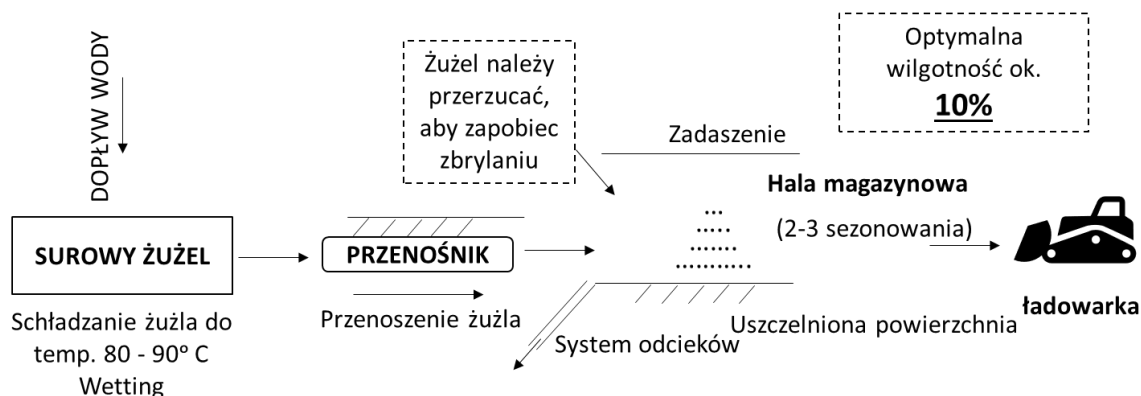
wystąpienia odpadów radioaktywnych przekazanych do termicznego przekształcenia odpadów.. Na Rys. 1.6 przedstawiono schemat ITPOK [36]–[39].



Rys. 1.6. Schemat ITPOK [6]

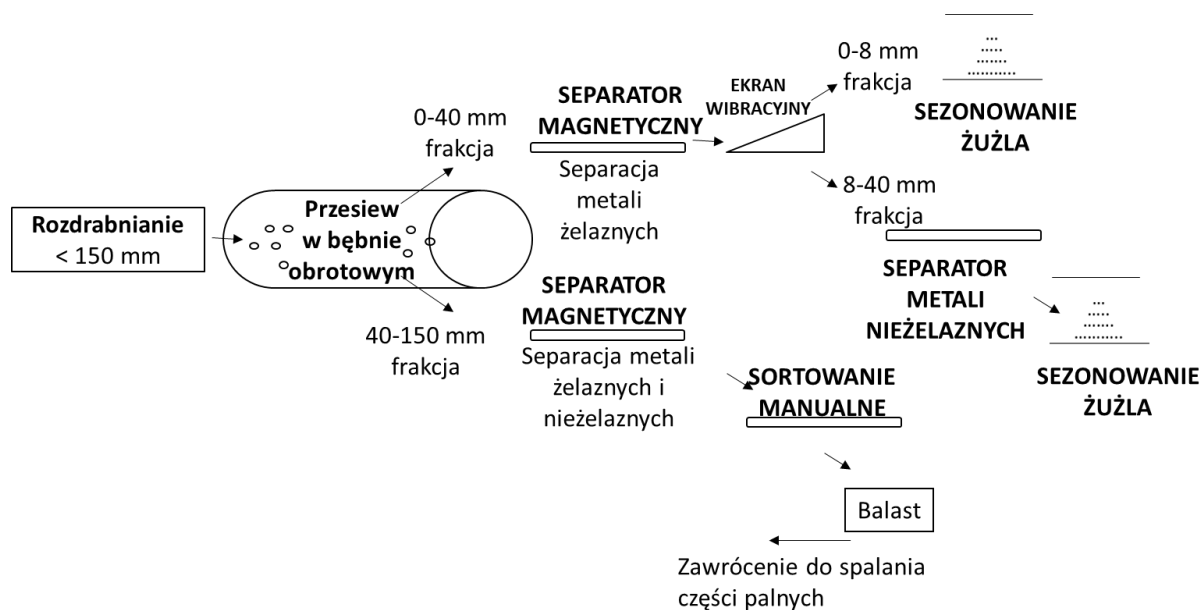
System zbiórki odpadów komunalnych powinien być dostosowany od miejsca wytwarzania odpadów. W zależności od umiejscowienia ITPOK mogą do niego trafiać różne jakościowo i ilościowo odpady komunalne. Przywiezione odpady komunalne są ważone i sprawdzane pod kątem promieniowania. Później na hali rozładunkowej, na której panuje podciśnienie, dzięki czemu odory nie wydostają się na zewnątrz, odpady są rozładowywane do bunkra. W bunkrze następuje mieszanie chwytakiem celem ujednoczenia i pozbycia się ewentualnych powstałych gazów. Brak mieszania odpadów w bunkrze może prowadzić do samozapłonu zgromadzonych odpadów. Dlatego systematyczny proces mieszania jest istotny. Chwytnak przenosi odpady do komory spalania na ruszt, w której panuje temperatura min 850°C. W zależności od zakładu odzyskuje się energię elektryczną lub/i ciepło. Energia wykorzystywana jest na potrzeby własne zakładu, sprzedawana bądź na potrzeby okolicznych mieszkańców. Powstałe odpady to głównie żużel w ilości około 30% wsadu oraz popiół lotny w ilości 3,6-5% wsadu. Żużle poddawane są procesowi waloryzacji, natomiast popiół lotny jest odbierany przez wyspecjalizowane do przewożenia odpadów niebezpiecznych beczkowozy. Popiół lotny odbiera się na podstawie decyzji, która jest wydana zgodnie z art. 155 ustawy z dnia 14 czerwca 1960 r. Kodeksu postępowania administracyjnego (Dz. U. z

2013 r. poz. 267) po rozpatrzeniu wniosku przyjmującego odpad. Etap waloryzacji żużła składa się z dwóch etapów. Zostały one przedstawione na Rys. 1.7 oraz Rys. 1.8.



Rys. 1.7. Schemat pierwszego etapu waloryzacji żużła

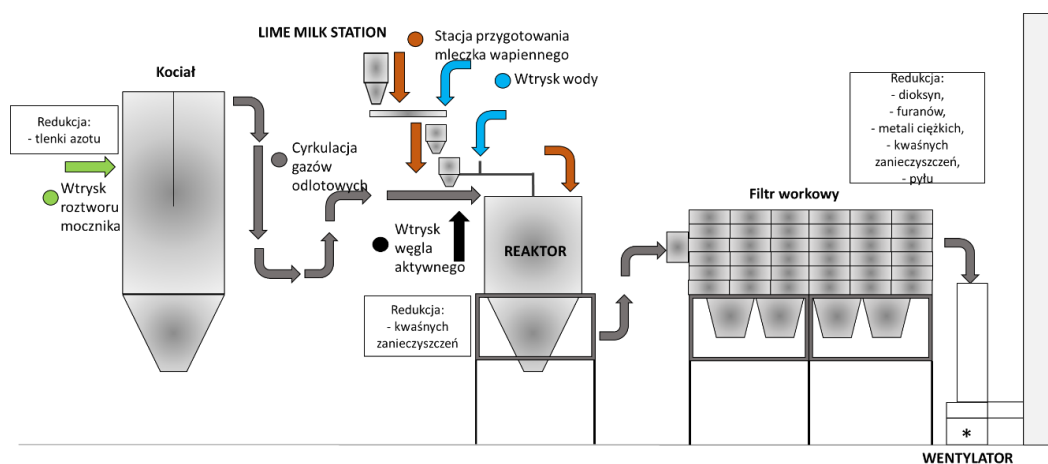
Surowy żużel jest schładzany wodą do temperatury 80-90°C, a następnie przenośnikiem transportowany pod zadaszony plac wyposażony w system odprowadzania odcieków. Żużel jest składowany przez około 15 dni w celu stabilizacji chemicznej [33].



Rys. 1.8. Schemat drugiego etapu waloryzacji żużła

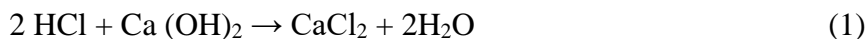
Ustabilizowany żużel jest rozdrabniany wielkości ziarna poniżej 150 mm, a następnie w rozdzielany na frakcje 0-40 mm i 40-150 mm. Frakcje żużła są oczyszczane z metali żelaznych i nieżelaznych, a następnie sezonowane w celu uzyskania odpowiednich właściwości fizykochemicznych [33].

Odpadem niebezpiecznym powstającym w ITPOK jest popiół lotny. Na Rys. 1.9 przedstawiono węzeł oczyszczania gazów odlotowych w ITPOK, w którym zastosowane są filtry workowe, na których wyłapywany jest popiół lotny. Jego skuteczność 95%. Dodatkowo wyposażony jest on w systemy redukcji kwaśnych zanieczyszczeń, odpylania spalin, redukcji metali ciężkich, dioksyn i furanów oraz tlenków azotu.



Rys. 1.9. Schemat oczyszczania gazów odlotowych

W węźle neutralizuje się głównie HCL, HF oraz SO₂, zgodnie z przedstawionymi reakcjami 1 - 3, przy wykorzystaniu odczynników alkalicznych, np. Ca(OH)₂.



Popiół lotny ze spalania frakcji komunalnej zawiera metale ciężkie oraz inne zanieczyszczenia, tj. chlor, czy siarka, które są szkodliwe dla środowiska. Właściwości chemiczne i fizyczne popiołu lotnego zostały omówione w dalszej części pracy. Popiół lotny może również stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia i bezpieczeństwa ludzi. Zawiera on krzemionkę, która przy wdychaniu może powodować choroby płuc. Wchłaniane metale ciężkie mogą akumulować się w organizmie człowieka, co może prowadzić do uszkodzenia narządów wewnętrznych, np. nerek, czy wątroby. W związku z zagrożeniami związanymi z kontaktem z popiołem lotnym, pracownicy muszą stosować odpowiednie procedury postępowania oraz środki ochrony osobistej. Postępowanie z popiołem lotnym wymaga

starannego planowania i zwrócenia uwagi na kwestie środowiskowe, zdrowotne, bezpieczeństwa i regulacyjne.

1.4. Wpływ przemysłu budowlanego na środowisko

Ślad węglowy jest parametrem określającym wpływ na środowisko wytwarzanych i wydobywanych materiałów oraz substancji. Ślad węglowy jest zdefiniowany w normie ISO 14067 jako „suma emitowanych i pochłanianych przez produkt gazów cieplarnianych, wyrażana ekwiwalentem CO₂ i bazująca na ocenie cyklu życia”. Ślad węglowy oraz ochrona klimatu jest kluczowym elementem dyskusji na światowej arenie politycznej. Jest ona spowodowana skutkami wywołanymi przez średni wzrost temperatury na świecie oraz zachodzącymi zmianami klimatycznymi, których konsekwencją może być np. migracja ludzi z terenów cieplejszych np. Afryki do Europy. Działania na rzecz obniżenia emisji gazów cieplarnianych stało się priorytetem na rzecz ochrony klimatu ale również jest formą marketingu i wskazaniem przewagi konkurencyjnej na rynku przez podmioty gospodarcze [40].

Produkcja betonu w znacznym stopniu przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych, a zatem ma znaczny ślad węglowy. Beton jest najbardziej powszechnym materiałem wykorzystywanym wytwarzanym przez człowieka w ilości 7 mld m³ rocznie. Szacuje się, że jest odpowiedzialny za 5-8% globalnej emisji dwutlenku węgla. Ponadto przemysł budowlany jest odpowiedzialny za ok. 5% zużycia globalnego wody oraz zużywa 500 mld MJ energii rocznie.

Głównym źródłem emisji z produkcji betonu jest proces produkcji cementu, który jest kluczowym składnikiem betonu. Produkcja cementu jest wysoce energochłonna oraz emisyjna. Temperatura płomieniowa i gazów w strefie spiekania może dochodzić do 2000°C, natomiast klinkier po wyjęciu z pieca ma temperaturę na poziomie 900 - 1300°C. Ponadto do wyprodukowania 1 Mg cementu zużywa się około 1 Mg surowców oraz emituje prawie 1 Mg dwutlenku węgla w zależności od zaawansowania technologicznego cementowni.

Przemysł budowlany charakteryzuje się szerokim wpływem na środowisko:

- **Zużycie zasobów naturalnych** – zazwyczaj prace budowlane są wysoce materiałochłonne. Zużywana jest duża ilość surowców mineralnych i zasobów naturalnych, takich jak drewno, kamień, piasek, żwir i woda, co może prowadzić do wyczerpywania się tych zasobów. Jak podaje GUS [41], ślad materiałowy (czyli ilość

surowców potrzebnych do zaspokojenia światowej konsumpcji) wynosi 92 mld Mg, przy czym konsumpcja materialna (czyli rzeczywiste zużycie) jest zbliżone do tej wartości. ONZ oszacowało, że zużycie surowców rośnie szybciej niż globalny ślad materiałowy. Najwięcej w gospodarce światowej zużywanych jest surowców niemetalicznych oraz budowlanych surowców niemetalicznych (średnio na 1 człowieka rocznie konsumowanych jest 6 Mg każdego z nich – o 2 Mg więcej niż w 2005). Jedynie 8,6 mld Mg z prawie 100 Mg wydobytych surowców naturalnych zostało zawrócone do obiegu. Przemysł budowlany jest odpowiedzialny na zużycie około 50% zasobów naturalnych planety. Beton w większości składa się z kruszywa (około 42% stanowi kruszywo grube, 28% stanowi piasek, natomiast cement i dodatki to około 15% oraz woda i domieszki to około 13%. Około 2% stanowi powietrze [42]). Recykling kruszyw oraz pozostałych składników betonu jest szczególnie istotny w kontekście GOZ, ponieważ ograniczenie wydobycia zasobów naturalnych oraz wydłużanie cyklu życia materiałów jest kluczowym elementem cyrkularności.

- **Emisja gazów cieplarnianych** - przemysł budowlany jest odpowiedzialny za znaczną część emisji gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla, ze względu na zużycie energii do produkcji materiałów budowlanych, transportu i ogrzewania. *Budynki odpowiadają za 38% światowych emisji CO₂, przy czym 28% pochodzi z eksploatacji budynków, a pozostałe 10% spowodowane jest zużyciem energii niezbędnej do produkcji materiałów i technologii wykorzystywanych w budownictwie (wbudowany ślad węglowy) [43].*
- **Zanieczyszczenie powietrza** - procesy związane z produkcją materiałów budowlanych, transportem i pracami budowlanymi mogą powodować emisję pyłów i innych zanieczyszczeń powietrza. Zanieczyszczenie powietrza rozpatrywane jest również pod kątem zaburzenia naturalnego obiegu powietrza, energii słonecznej i wiatrowej, oraz braku powierzchni zielonych. Obiektem badań są również budynki jako siedliska ludzkie, które zanieczyszczają i są zanieczyszczane.
- **Zanieczyszczenie wody** - odpady budowlane, w tym materiały opakowaniowe i chemikalia, mogą zanieczyszczać wodę, a nieprawidłowe gospodarowanie nimi może prowadzić do zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych. Ponadto budownictwo zużywa znaczącą ilość wody słodkiej (70% powierzchni Ziemi zajmuje woda, 2,5% z niej to woda słodka, natomiast dostępnej jest zaledwie w 0,6%). Branża budowlana w Polsce zużywa rocznie 30% całkowitego zapotrzebowania rocznego kraju [44].

- **Generowanie odpadów** - przemysł budowlany generuje duże ilości odpadów, zarówno podczas budowy, jak i podczas eksploatacji budynków. Sektor budowlany generuje około 50% wytwarzanych odpadów na świecie, podczas gdy w Polsce jest to około 30% generowanych odpadów (pozostałe 30% to górnictwo i energetyka, a 7-8% to odpady komunalne) [45].

Istnieją strategie, które można zastosować w celu zmniejszenia śladu węglowego betonu, tj.:

- **Stosowanie alternatywnych materiałów cementowych** - stosowanie alternatywnych materiałów, takich jak popiół lotny, żużel i inne materiały odpadowe w celu zastąpienia części lub całości cementu w betonie, może zmniejszyć jego ślad węglowy. Materiały te mają mniejszy (lub ujemny) ślad węglowy niż cement, a także mogą poprawić trwałość i wytrzymałość betonu.
- **Optymalizacja projektów mieszanek** - dostosowanie proporcji materiałów używanych do produkcji betonu może skutkować mieszanką wymagającą mniejszej ilości cementu i wytwarzającą mniej dwutlenku węgla podczas produkcji.
- **Zmniejszenie odległości transportu** - używanie materiałów pochodzących z lokalnych źródeł i minimalizacja odległości, jaką muszą pokonać materiały i gotowe produkty, może zmniejszyć emisję dwutlenku węgla związaną z transportem.
- **Poprawa efektywności energetycznej** - poprawa efektywności energetycznej zakładów produkujących cement może również pomóc w zmniejszeniu śladu węglowego betonu.
- **Recykling betonu** - recykling odpadów betonowych może zmniejszyć potrzebę produkcji nowego betonu, a tym samym zmniejszyć emisję dwutlenku węgla związaną z produkcją nowego betonu.

Wdrażając te strategie, możliwe jest znaczne zmniejszenie śladu węglowego betonu i uczynienie go bardziej zrównoważonym materiałem budowlanym. Jak szacuje Parlament Europejski, GOZ ma przyczynić się do unijnego wzrostu PKB na poziomie 0,8%, w tym mają powstać 2 mln zielonych miejsc pracy. W 2020 roku Polska wydała 7,4% PKB na inwestycje budowlane, w tym samym roku średnia Unii Europejskiej wyniosła 5,86% PKB. W związku z tym wprowadzając GOZ do budownictwa będzie odpowiadało 0,05% wzrostu PKB europejskiego.

1.5. Charakterystyka składników betonu z wykorzystaniem UPS z ITPOK

W niniejszym rozdziale przedstawiono charakterystykę składników wykorzystywanych w betonie. Podstawowy skład betonu stanowi kruszywo grube (ok. 42%), drobne (piasek ok. 28%), cement (i dodatki ok. 15%) i woda (i domieszki ok.13%). Uziarnienie kruszywa grubego to zazwyczaj 4-16 mm, a kruszywa drobnego 0-2 mm. W pracy wykorzystano bazalt jako kruszywo grube, mieszankę cementów portlandzkiego (CEM 42,5R) oraz cementu CSA, zeolit, superplastyfikator, domieszkę opóźniającą wiązanie oraz dla betonów napowietrzonych, domieszkę napowietrzającą. W mieszankach wykorzystano żużel z ITPOK jako zamiennik kruszywa. Żużel sklasyfikowano jako kruszywo lekkie z recyklingu, natomiast popiół lotny jako dodatek do klinkieru typu II. Popiół lotny jest odpadem niebezpiecznym, natomiast żużel jest odpadem innym niż niebezpieczne. Niezagospodarowane odpady z ITPOK stanowią uciążliwość środowiskową, dlatego jeżeli zanieczyszczenia zostaną zimmobilizowane, UPS z ITPOK mogą stać się obiecującym materiałem budowlanym.

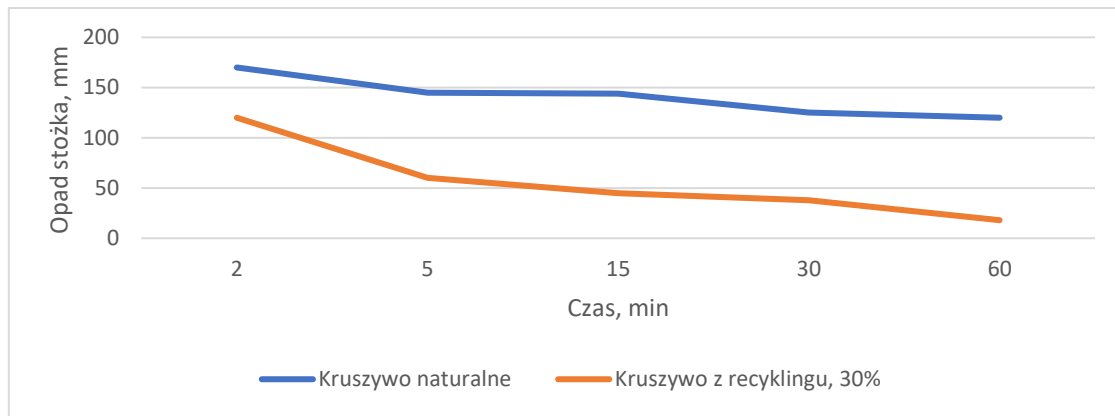
1.5.1. Żużel

Badany żużel jest odpadem innym niż niebezpieczne (posiadającym kod odpadu 19 01 12) o frakcji 0-8 mm. Jest on odpadem niepylącym, bez intensywnego zapachu, o kolorze szarym. W składzie posiada około 18% szkła, 0,5% porcelany, <1% metali, pozostałą frakcję stanowi spiek. Żużel jest wodozadnym kruszywem sztucznym będącym UPS. W zaprawie i mieszance betonowej konieczne jest uwzględnienie podwyższonej wodozadności żużla. Ilość wody określa się na podstawie porównawczej z wodozadnością piasku (opisano w metodyce badawczej). Ilość wody wynikająca ze stosunku w/c powiększono o ilość wody, która została zaabsorbowana przez pory żużla. Ta ilość wody nie bierze udziału w reakcji hydratacji cementu. W związku z dużą utratą konsystencji w pierwszych 10-15 minutach, zdecydowano się na nasączenie żużla określoną ilością wody przed zmieszaniem pozostałych składników.

Ze względu absorpcję wody (i składników płynnych mieszanki) przez żużel:

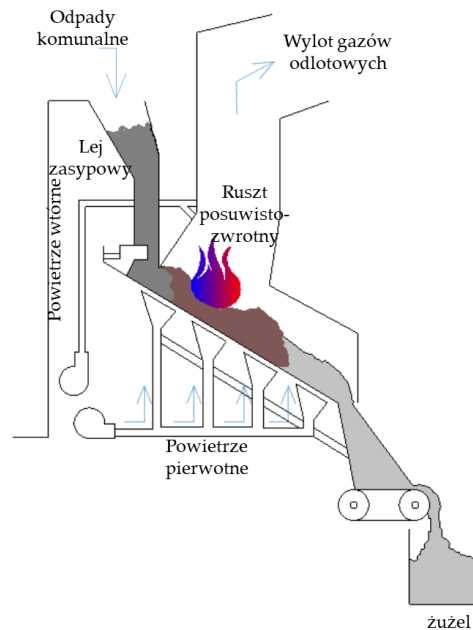
- żużel moczone min 30 min do max 12h w określonej ilości wody przed zmieszaniem,
- wydłużono czas mieszania.

Na wykresie z Rys. 1.10 przedstawiono zmianę konsystencji w czasie mieszanki opartej na suchych kruszywach z recyklingu.



Rys. 1.10. Zmiana konsystencji w czasie mieszanki opartej na suchych kruszywach z recyklingu

Opad stożka w czasie na bazie kruszyw naturalnych jest mniejszy niż w przypadku kruszyw z recyklingu. Kruszywa z recyklingu, w tym żużel są higroskopijne i wymagają wcześniejszego namoczenia. W przypadku żużla na ten efekt wpływa kształt ziarna, który ma większą powierzchnię właściwą niż np. ziarno piasku. Na rysunku Rys. 1.11 przedstawiono komorę spalania i miejsce powstawania żużla surowego. Przedstawiony schemat nie uwzględnia procesu waloryzacji.



Rys. 1.11. Komora spalania odpadów komunalnych oraz powstawanie żużla [5]

Komora spalania termicznego przekształcania odpadów komunalnych w systemie posuwisto-zwrotnym - jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod wykorzystywanych w instalacji z paleniskami rusztowymi. W Europie około 90% instalacji do termicznego przetwarzania odpadów wyposażone jest w ruszt [46]. Odpady na ruszcie zazwyczaj przebywają do godziny czasu, a komora wyposażona jest w możliwość chłodzenia wodą, gdy kaloryczność odpadów jest zbyt wysoka i system nawiewu powietrza. Odpady pobrane do badań pochodzą z rusztu posuwisto zwrotnego. Ten typ rusztu stosowany jest ze względu na niezawodność oraz wysoką sprawność. Ruszt zapewnia odpowiedni poziom wymieszania odpadów, a rusztowiny tworzące stopnie przesuwają odpady do systemu odżużłania. Na rysunku Rys. 1.12 przedstawiono próbę żużla.



Rys. 1.12. Żużel po procesie waloryzacji z ITPOK, frakcja 0-8 mm

1.5.2. Popiół lotny

Popiół lotny jest odpadem niebezpiecznym, pyłącym, jasnoszarym o właściwościach pucolanowych. Charakteryzuje się wysoką zawartością metali ciężkich, chloru, wapna i siarki. Wymywalność zanieczyszczeń jest przekroczona i nie spełnia wymogów Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2014 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz. U. Poz. 1800) oraz Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. Poz. 1277). Popiół lotny przedstawiono na rysunku Rys. 1.13.

Badany popiół lotny pochodzi z systemu oczyszczania gazów odlotowych z ITPOK i jest odpadem niebezpiecznym o kodzie 19 01 07*. Popiół lotny jest higroskopijnym, szarym,

pylistym materiałem sypkim, który zbryla się w kontakcie z wodą i alkaliarni. Nie wchodzi jednak w reakcję z wodą. Zagospodarowanie popiołu lotnego w betonie jest problematyczne w związku z dużą ilością chloru i siarki. Chlor powoduje korozję chlorkową oraz korozję zbrojenia, natomiast siarka – korozję siarczanową. W związku z powyższym popiół lotny nie znajdzie zastosowania w betonie zbrojonym. Wykorzystanie popiołu lotnego wiąże się również z niechęcią społeczną, nawet jeżeli wytworzony beton będzie miał lepsze właściwości mechaniczne. W związku z tym wyklucza się również stosowanie popiołu lotnego w budownictwie mieszkaniowym bądź innych miejscach mających kontakt z człowiekiem. Wytworzenie betonu z domieszką popiołu lotnego będzie kierowane w budownictwo przemysłowe bez stosowania zbrojeń konwencjonalnych.

W tabeli 1.1 i 1.2 przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych oraz zawartość metali ciężkich w popiołach lotnych z przeglądu literatury.

Tab. 1.1. Skład fizykochemiczny popiołów lotnych z literatury

Parametr	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Ref.
Popiół lotny 19 01 07*	16.4	27.2	2.5	11.7	1.8	0.3	5.9	5.8	7.2	[47]
	47.4	2.2	1.6	1.0	0.8	0.7	4.9	6.7	25.0	[48]
	45.4	13.6	3.2	0.9	3.8	1.7	4.2	3.9	9.7	[49]
	46.8	8.8	1.6	2.6	0.9	1.2	4.4	4.9	-	[27]
	46.3	8.4	2.7	1.8	1.3	0.7	6.2	-	N.P	[29]

Tab. 1.2. Metale ciężkie w wybranych popiołach lotnych, mg/kg

Symbol	Zn	Ba	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Ref.
Parametr	Cynk	Bar	Miedź	Ołów	Mangan	Nikiel	Chrom	
Popiół lotny 19 01 07*	17,000	140	840	3000	1100	220	490	[50]
	37,384	N.P.	3081	1356	N.P.	1584	566	[51]
	3692	N.P.	2817	826	N.P.	78	1369	[52]

Popioły lotne wytworzone w ITPOK bazujące na odpadach komunalnych mogą zależeć od pory roku, miejsca zbiórki odpadów komunalnych, procesu spalania odpadów, systemu oczyszczania spalin oraz technologii oczyszczania spalin. Niektóre właściwości zależą od składu chemicznego spalanych odpadów komunalnych. Należą do nich m.in. zawartość chloru, siarki i metali ciężkich. Zawartość węgla w popiołach zależy od czasu i temperatury spalania oraz ilości węgla aktywnego dozowanego w procesie oczyszczania spalin. Ilość wapnia zależy od ilości dozowanego mleka wapiennego podczas oczyszczania gazów odlotowych [32]. Z analizy tabeli 1 i 2 wynika, że każda partia odpadów przed użyciem w mieszance budowlanej powinna zostać przebadana w celu ustalenia idealnych proporcji mieszanki i uzyskania jak najlepszych właściwości unieruchamiających.

Popiół lotny został zaklasyfikowany jako dodatek do klinkieru typu II na podstawie polskiej normy PN-EN 206-1:2003 „Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”. Norma określa dodatki jako materiały bardzo rozdrobnione, stosowane do poprawy właściwości mieszanki budowlanej. Norma dzieli dodatki na dwa typy. Dodatek typu I określa dodatki prawie obojętne, tj. wypełniacze i pigmenty. Typ I dodatków stosowany jest w celu poprawy urabialności i uszczelnienia betonu. Wyróżnia się np. mączki kamienne ze skał wapiennych lub kwarcowych. Dodatek typu II określa dodatki aktywne, posiadające właściwości np. pucolanowe, uszczelniające, wzmacniające, mające wpływ na wiązanie i hydratację mieszanki. Zalicza się do nich np. popioły lotne, żużle, pyły krzemionkowe.

Dodatki do betonu:

- a) Typ I
 - a. Mączka wapienna
 - b. pigmenty
- b) Typ II

- a. Właściwości pucolanowe
 - i. Pył krzemionkowy
 - ii. Popiół lotny krzemionkowy
- b. Właściwości hydrauliczne
 - i. Granulowany żużel wielkopiecowy



Rys. 1.13. Popiół lotny z oczyszczania gazów odlotowych w ITPOK

1.5.3. Popiół denny

Podobnie jak popiół lotny nie spełnia wymogów Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2014 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz. U. Poz. 1800) oraz Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. Poz. 1277). Na rysunku 10 c przedstawiono popiół denny.

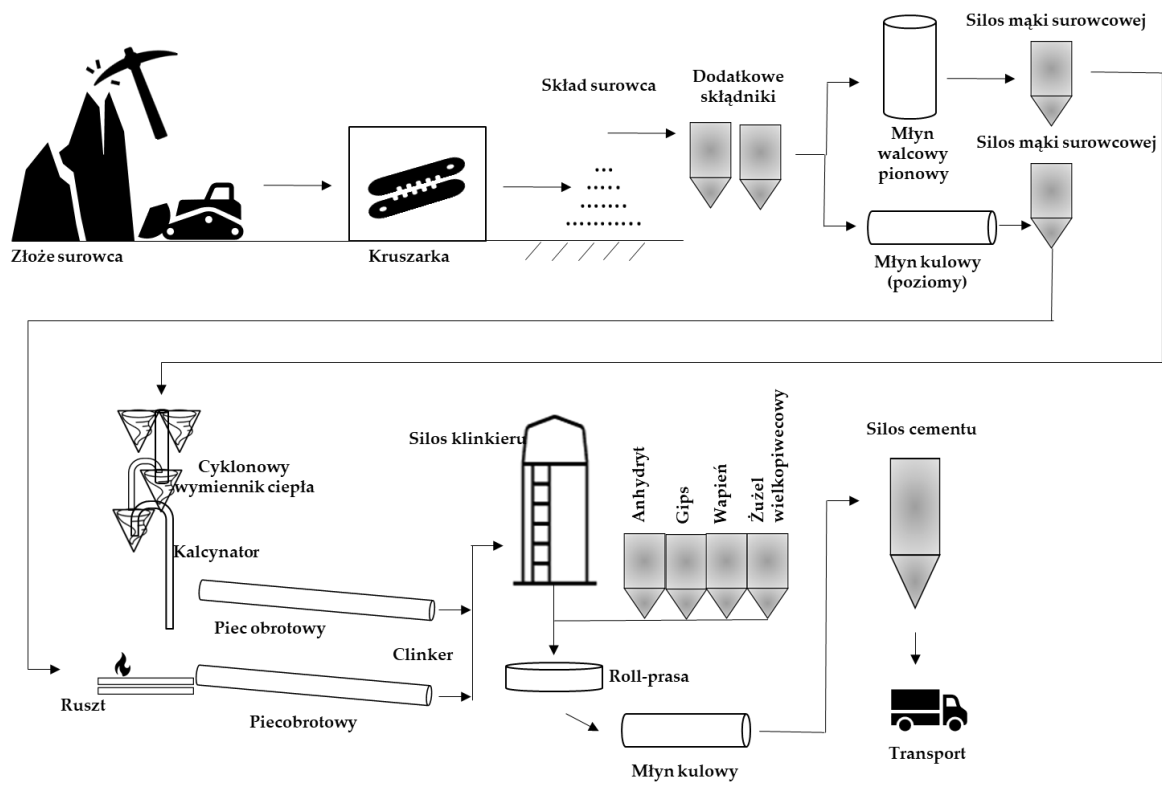
Badany popiół denny pochodzi z paleniska z rusztu posuwisto-zwrotnego i posiada kod 19 01 07*, co oznacza, że jest odpadem niebezpiecznym. Popiół denny jest odpadem palnym oraz zawiera duże ilości zanieczyszczeń, tj. metale ciężkie, niespalone substancje organiczne, siarkę, chlor, węgiel organiczny. Popiół denny powstaje w bardzo małych ilościach (do 2% wsadu), przez co przez w niektórych instalacjach do termicznego przekształcania odpadów komunalnych jest mieszany z popiołem lotnym. Popiół denny jest charakterystyczny ponieważ zawiera wtrącenia w postaci niespalonego węgla, które objawiają się czarnymi płatkami, tudzież grudkami. Na Rys. 1.14 przedstawiano popiół denny.



Rys. 1.14. Popiół denny (popiół paleniskowy)

1.5.4. Cement CEM I i CSA

Cement portlandzki to mineralne spoiwo hydrauliczne. Surowcami do produkcji klinkieru są: wapień, wapień marglisty, margiel i glina. Temperatura wypalania surowców sięga 1450°C. Temperatura płomienia i gazów wynosi około 2000°C. Materiał w strefie wysokich temperatur przebywa około 0.5 h. Wysokie temperatury czynią proces wypalania klinkieru energochłonnym oraz wysokoemisyjnym. Dodatkowo do produkcji cementu zużywa się surowce naturalne np. wapień, margiel [53] [54] [55]. Na rysunku Rys. 1.15 przedstawiono produkcję cementu portlandzkiego. W tabeli 3 przedstawiono podstawowe składniki klinkieru portlandzkiego. Na Rys. 1.16 przedstawia się cement portlandzki.



Rys. 1.15. Produkcja klinkieru i cementu portlandzkiego[5]



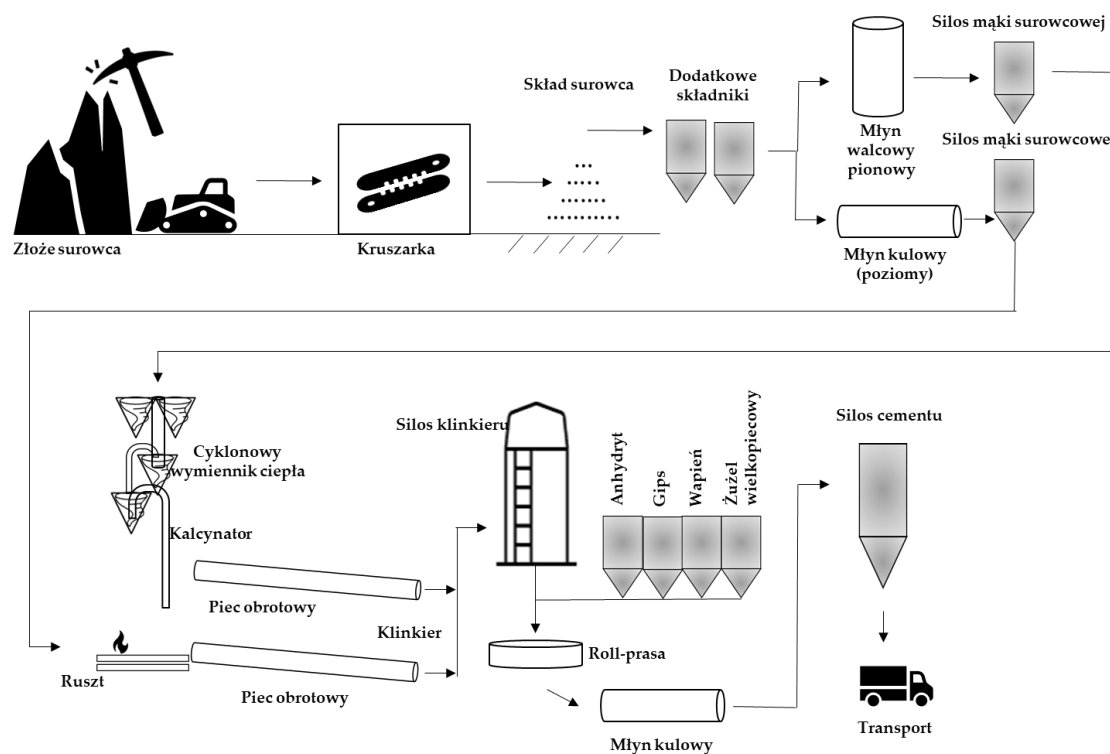
Rys. 1.16. Cement Portlandzki (CEM I 42,5R)

Tab. 1.3. Podstawowe składniki klinkieru portlandzkiego

Nazwa składnika	Wzór tlenkowy	Nazwa	Wzór uproszczony
Krzemian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Alit	C_3S
Krzemian dwuwapniowy	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Belit	C_2S
Glinian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Celit	C_3A
Glińnożelazian czterowapniowy	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Brownmilleryt	C_4AF

Oprócz podstawowych składników (Alit, Belit, Celit oraz Brownmilleryt), w cemencie znajdują się również składniki drugorzędne, tj. MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O , Na_2O , które stanowią do kilku procent masy cementu.

Cement wapniowo siarczanoglinianowy (CSA) to mineralne spoiwo hydrauliczne. CSA powstaje po przemiale klinkieru siarczanoglinianowego oraz siarczanu wapnia. Głównym składnikiem jest $(\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4 / \text{C}_4\text{A}_3\text{S})$ – ya’elimit [56]. Rysunek Rys. 1.17 przedstawia produkcję cementu CSA.



Rys. 1.17. Schemat produkcji klinkieru i cementu CSA [5]

Surowcami do produkcji klinkieru siarczanoglinianowego są: wapień, bauxite, and gips. Temperatura wypału wynosi około 1250°C, która jest niższa o około 200°C niż temperatura wypału klinkieru portlandzkiego. Skutkiem jest mniejsza emisyjność oraz energochłonność procesu produkcji CSA [56]. W tabeli 1.4 przedstawiono skład cementu CSA.

Cement portlandzki i CSA różnią się od siebie składem. Powoduje to różny przebieg hydratacji [56]. Na Rys. 1.18. Cement wapniowo siarczanoglinianowy (CSA) Rys. 1.18 przedstawiono cement CSA.



Rys. 1.18. Cement wapniowo siarczanoglinianowy (CSA)

Tab. 1.4. Podstawowy skład CSA

Nazwa składnika	Wzór	Nazwa	Wzór uproszczony
Sulfoglinian wapnia	$\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$	Ye'elimit	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
Krzemian dwuwapniowy	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Belit	C_2S
Gliń żelazian czterowapniowy	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Brownmilleryt	C_4AF
Inne, np. Wolne wapno, Siarczek węgla	-	-	$\text{CaC}_{12}\text{A}_7$ CaO wolne CS

Zarówno w produkcji CSA oraz cementu portlandzkiego, można wykorzystać surowce z recyklingu, np. paliwa alternatywne. Jednakże, średnia emisja CO_2 z produkcji cementu CSA jest znacznie niższa niż przy produkcji CEM I i wynosi 599 kg $\text{CO}_2\text{eq}/\text{Mg}$. Średnia emisja CO_2 przy produkcji cementu portlandzkiego CEM I wynosi 798 kg $\text{CO}_2\text{eq}/\text{Mg}$ [56].

1.5.5. Pozostałe składniki suche betonu

Zeolit jest dodatkiem budowlanym posiadającym właściwości immobilizujące zanieczyszczenia. W badaniach wykorzystano zeolit o frakcji pylistej. Budowa przestrzenna zeolitu umożliwia zatrzymanie zanieczyszczeń i metali ciężkich w strukturze stwardniałego materiału końcowego. Zeolit (Rys. 1.19) posiada właściwości pucolanowe oraz zwiększa szczelność betonu, dzięki czemu zanieczyszczenia w znacząco mniejszym stopniu wymywają się do środowiska [57].



Rys. 1.19. Zeolit – frakcja pylista

Piasek (Rys. 1.20) jest kruszywem drobnym, o frakcji 0-2 mm. W badaniach wykorzystano piasek normowy, z którego wykonano zaprawy oraz piasek płukany, z którego wykonano mieszanki betonowe.

Bazalt, który został wykorzystany w badaniach będących przedmiotem pracy doktorskiej stanowił kruszywo grube o frakcji 8-16. Jako kruszywo 2-8 wykorzystano żużel. Bazalt cechuje się odpornością na uderzenia, ściskanie, znaczne zmiany temperatury i niską ścieralnością. Właściwości te przekładają się na zabezpieczenie struktury betonu z wykorzystaniem odpadów. Bazalt nie powoduje również korozji alkalia-krzemionka, która jest coraz częściej spotykana, ze względu na proces produkcji cementu.



Rys. 1.20. Piasek - kruszywo drobne

1.5.6. Dodatki i domieszki

Odpady wtórne zmieniają konsystencję betonu oraz posiadają właściwości wpływające na przemiany chemiczne, które mają miejsce podczas hydratacji cementu. Ponadto dodatki i domieszki dozowane w odpowiednich ilościach mają właściwości poprawiające strukturę betonu, przez co zwiększa się immobilizacja zanieczyszczeń. W mieszankach zastosowano superplastyfikator i domieszkę napowietrzającą oraz opóźniającą wiązanie.

Superplastyfikator (SP) to domieszka, która poprawia właściwości mieszanki betonowej, co jest istotne ze względu na stosowanie odpadów w mieszance. SP nie powinien przekraczać 5% masy cementu. Stosowanie SP wpływa korzystnie na wytrzymałość mieszanki ponieważ pozwalają zachować stałą konsystencję bez potrzeby zwiększania ilości wody zarobowej. SP zmniejsza zarysowania i spękania na powierzchni betonu. SP stosuje się w betonach wysokiej wytrzymałości, odpornych na agresję wody, soli czy mrozu.

Domieszka **napowietrzająca** do betonu PN-EN 934-2 tworzy system mikroporów powietrznych oraz przerywa sieć porów kapilarnych dzięki czemu beton może być mrozoodporny. Zamarzająca woda nie będzie powodowała efektu wewnętrznego rozsądzenia struktury betonu. Domieszka poprawia również urabialność betonu, co jest istotne ze względu na stosowane odpady zmniejszające plastyczność oraz rozplływ. Domieszka napowietrzająca lekko uplastycznia, ale w związku z powstającymi porami powietrznymi zmniejsza wytrzymałość betonu. Domieszkę napowietrzającą powinno stosować się do 2% masy cementu.

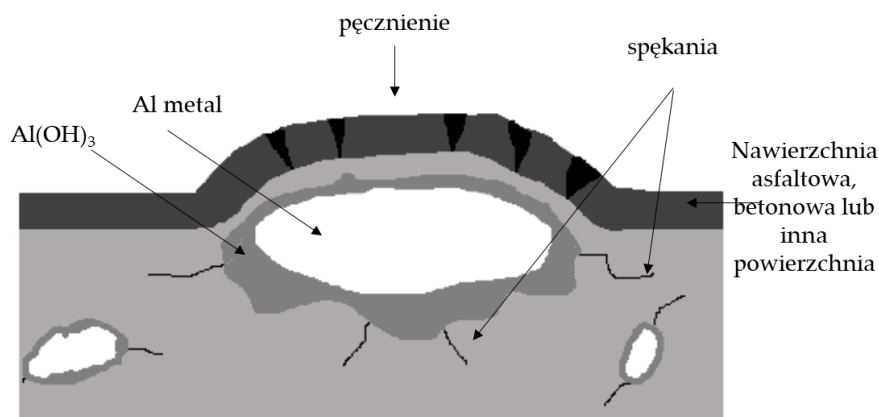
Domieszka **opóźniająca** (OP) wiązanie wydłuża czas urabialności mieszanki, ogranicza ciepło hydratacji, obniża skurcz, a w związku z tym podnosi wytrzymałość końcową. OP stosuje się w betonach narażonych na działanie mrozu i soli odladzających, co jest istotne ze względu na zawartość odpadów w mieszance. W związku z opóźnieniem wiązania OP stosuje się również do mieszanek betonów monolitycznych, pompowalnych, wodoszczelnych i hydrotechnicznych. Opóźnienie wiązania wpływa pozytywnie na strukturę krystaliczną cementu. OP stosuje się również do betonowania w okresie wysokich temperatur. OP powinno stosować się do 2% masy cementu.

1.5.7. Ocena fizykochemiczna UPS z ITPOK pod kątem zastosowania w betonie

Żużel zgodnie z definicją [58] jest „stałą pozostałością usuniętą z pieca po spaleniu odpadów komunalnych”. Żużel nie powinien zawierać przekraczać zawartości 3% substancji niespalonych. Do morfologii żużla zaliczają się metale żelazne i nieżelazne (do 10%), frakcja gruboziarnista (do 7%) oraz frakcja drobnoziarnista (do 83%). Frakcja grubo- i drobnoziarnista w składzie zawiera ceramikę, szkło, czy substancje włókniste. Żużel nie może przekraczać norm środowiskowych wymywalności metali ciężkich, siarczanów, chlorków oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Normy [59], [60] określają maksymalne możliwe stężenie zanieczyszczeń w roztworze wodnym, które nie powodują zanieczyszczenia środowiska. Celem zmniejszenia toksyczności żużla i immobilizacji zanieczyszczeń żużel poddawany jest procesowi waloryzacji, która stabilizuje chemicznie odpad. Waloryzacja jest procesem pozwalającym na przekształcenie odpadu niebezpiecznego w odpad obojętny lub inny niż obojętny [61]. Proces waloryzacji został szerzej opisany w wcześniejszej części pracy. Kruszywo z instalacji termicznego przekształcania odpadów zgodnie z normami europejskimi sklasyfikowane jest jako kruszywo

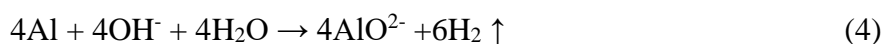
sztuczne, które może zostać wykorzystane tak jak kruszywa naturalne, z uwzględnieniem właściwości fizykochemicznych i mechanicznych [62]–[64].

Żużel może być wykorzystany w budownictwie jako warstwa konstrukcyjna nawierzchni drogowych, np. dodatek do kruszywa naturalnego lub materiał w podbudowie niewiązany lub związany spoiwami hydraulicznymi. Jeżeli materiał jest stosowany jako niezwiązany, musi wówczas posiadać kod odpadu jako obojętny lub inny niż niebezpieczny. Żużel może również stanowić materiał wypełniający, bez znacznych właściwości pucolanowych. Żużel wydłuża czas wiązania spoiwa. Żużel zawierający związki siarki i niespalony węgiel będzie obniżał wytrzymałość na ścislenie oraz może powodować zwiększenie skurczu i/lub pęcznienie [65]. Pęcznienie może być również spowodowane zawartością soli, siarczanów (SO_4^-), cynku oraz aluminium. Konsekwencją mogą być reakcje powodujące wewnętrzne siły rozciągające, które prowadzą do powstawania rys, pęknięć, pęcznienia i niszczenia struktury [66]. Przebieg chemiczny reakcji z aluminium przedstawiono na równaniach 4 – 7, pęcznienie zobrazowano na Rys. 1.21.

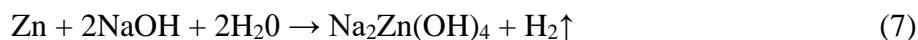


Rys. 1.21. Pęcznienie mieszanki betonowej z dodatkiem żużla spowodowane zawartością aluminium oraz wysokim pH [5]

Pęcznienie mieszanki przedstawione na rysunku spowodowane jest zawartością aluminium, co opisują reakcje 4 i 5.



Reakcje zachodzą przy pH powyżej 9 – 9.5. W trakcie reakcji powstaje lotny wodór, który powoduje pęcznienie mieszanki. Pęcznienie mieszanki obniża wytrzymałość materiału oraz powoduje uszkodzenia struktury betonu. Badany żużel został poddany obróbce wstępnej lub/i został dłużej sezonowany w celu stabilizacji. Obróbka alkaliczna przedstawiona jest za pomocą reakcji 6 i 7.



Obróbka chemiczna powoduje ulotnienie się wodoru przed zastosowaniem żużla w mieszance. Na Rys. 1.22 przedstawia się spęcznie/spękanie w mieszance, w którym zastosowany był niestabilizowany żużel.



Rys. 1.22. Przykład próbki betonu przedstawiający spękanie

Podstawowe badanie żużla jest oparte na ocenie wizualnej składu po przemyciu i wysuszeniu żużla zgodnie z Wymaganiami Technicznymi WT-4 [67]. Zgodnie z WT-4 żużel odznacza się wysokimi parametrami mechanicznymi i mrozoodpornością oraz wymaganą wysadzinowością. Żużel nie posiada jeszcze odpowiednika normy, jak to ma miejsce w przypadku innego materiału odpadowego powszechnie wykorzystywanego w przemyśle budowlanym - granulowanego żużla wielkopieczowego [68]. Oprócz badań WT-4, badaniami bardziej precyzyjnymi wykonywanymi na żużlu są badania wymywalności lub badania z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej oraz XRD. Badania laboratoryjne wskazują na zawartość w żużlu ziarnistych materiałów nieorganicznych, szkła, substancji włóknistych, metali, wapnia, krzemu, glinu, żelaza, potasu, konglomeratów glino-krzemiano-wapniowych [69]–[72]. W związku z wykorzystaniem bramki na obecność materiałów

promieniotwórczych na bramie wjazdowej spalarni, nie jest możliwa radioaktywność żużla. W pracy [61] opublikowano wyniki promieniotwórczości naturalnej, gdzie wskaźnik aktywności f_1 wskazuje ładunek poniżej dopuszczalnej wartości 1,2, również wskaźnik aktywności f_2 wskazuje poniżej dopuszczalnej wartości 240 Bq/kg [63]. Dzięki wykonaniu szeregu badań, potwierdzono, że żużel nie jest radioaktywny.

Popioły lotne z oczyszczania gazów odlotowych mogą być stosowane jako składnik cementu. W niniejszej pracy zaproponowano rozwiązanie wykorzystania popiołu lotnego z ITPOK jako dodatek inny niż klinkier nieaktywny typu II. Popiół lotny ma kuliste ziarna i klasyfikowany jest jako odpad niebezpieczny ze względu za przekroczenie związków toksycznych dla środowiska określonych w [60]. W związku z zawartością niespalonego węgla, siarki, chloru, cynku i aluminium popiół lotny i denny w nadmiernej ilości w mieszance betonowej będzie powodował pęknięcia, rysy, pęcznienie oraz niszczenie struktury, jak opisano w przypadku żużla. W związku z zawartością cynku, czas wiązania mieszanki jest skrócony. Podobnie jak w przypadku żużla, który nie posiada dedykowanej normy jak granulowany żużel wielkopieczowy, popiół lotny ze względu na zawartość krzemionki i kształtu cząstek można przyrównać do pyłu krzemionkowego oraz innych popiołów lotnych ze spalania np. węgla brunatnego i kamiennego. Pył krzemionkowy posiada normę [73]. Dodanie pyłu krzemionkowego do składu betonu powoduje zmianę właściwości reologicznych wpływających na sposób układania i zagęszczania. Cząstki o bardzo małej średnicy (około 0,1 - 0,25 μ m) mają wpływ na zwiększenie spoiwości i zmniejszenie plastyczności mieszanki. Skutkiem jest zwiększona wodożądność mieszanki. W związku z tym koniecznym będzie zastosowanie domieszek chemicznych uplastyczniających (lub ewentualne zwiększenie ilości wody) lub wydłużenie czasu wibrowania (zagęszczania). W związku ze zwiększoną spoiwością betonu, konieczne będzie zwiększeniu ilości środka napowietrzającego w przypadku betonu napowietrzonego. Problemem może również okazać się zwiększone przyleganie do ścian betoniarek, betonomieszarek, pojemników, rur, szalunków, dlatego wykorzystanie popiołu w prefabrykacji może okazać się lepszym wyborem niż zastosowanie go jako dodatek do betonu pompowanego. Chociaż, beton z dodatkiem pyłu zapobiega segregacji składników, przez co możliwe jest podawanie mieszanki z dość dużych wysokości. Przy projektowaniu mieszanki należy wziąć pod uwagę, że beton z dodatkiem popiołu po napowietrzeniu jest bardziej stabilny (dzięki wspomnianemu zapobieganiu segregacji składników) i posiada tendencję zachowania właściwego i stałego układu pęcherzyków powietrza [37], [74]–[76].

Popiół lotny (oraz denny) charakteryzują się wysoką toksycznością ze względu na zawartość metali ciężkich [77]–[81]. Materiałami budowlanymi, które mogą immobilizować metale ciężkie są np. szkło, zaczyn cementowy, spoiwa żużlowo-alkaliczne, materiały bitumiczne, ceramika. Szkła glinokrzemianowe (szkła żużlowe) posiadają cechę immobilizacji jonów metali ciężkich [82]. Hydraty, które powstają z alkalicznej hydratacji glinokrzemianów w postaci uwodnionych krzemianów i glinokrzemianów sodu oraz wapnia powodują powstanie faz C-S-H, C-A-S-H i N-A-S-H. Stabilizacja i immobilizacja metali ciężkich polega na wbudowaniu się toksycznych jonów w fazę C-S-H – strukturę matrycy mieszanki budowlanej. C-S-H jest fazą uwodnionych krzemianów wapnia o niskim stopniu uporządkowania, gdzie stosunek molowy CaO/SiO₂ mieści się w przedziale 0,8 - 2,0. Faza C-S-H charakteryzuje się zaburzoną strukturą oraz zmiennością składu, przez co istnieje możliwość wbudowania się dodatkowych składników (w przypadku popiołów lotnych – metali ciężkich). Struktura C-S-H jest dominującą cechą, dzięki której obserwuje się zjawisko immobilizacji zanieczyszczeń. Potwierdzono ponad 99% skuteczność immobilizacji Zn, Cd oraz Cr przez fazę C-S-H. Żelowa faza C-S-H powstaje podczas alkalicznej hydratacji. W innych badaniach [83] również wskazuje na wysoką immobilizację od 99,82 do 99,99% metali ciężkich dodanych w postaci soli takich jak Pb, Cu, Zn, Cd, Mn (oraz od 85,97% do 93,33% dla Cr) w uwodnionych matrycach. Należy zwrócić uwagę, że niektóre zanieczyszczenia (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni i Zn) wykazują właściwości amoferyczne. Optymalny przedział strącania form słabo rozpuszczalnych wskazuje się na pH 8-10 [84]–[86].

Dobierając odpowiednie proporcje składu mieszanki betonowej możliwe jest „prawie pełne” zatrzymanie zanieczyszczeń. Immobilizacja oraz inkorporacja przez fazę C-S-H pierwiastków i substancji szkodliwych stwarza barierę uniemożliwiającą wymywanie zanieczyszczeń ze struktury betonowej. Umożliwia to stabilizację chemiczną poprzez sorpcję wytrącanie produktów reakcji przebiegającej pomiędzy odpadem a zaczynem [87], [88]. Istotne w zmniejszaniu porowatości zaczynu mają procesy hydratacji odpowiedzialne za powstanie uwodnionych glinianów oraz siarczanoglinianów wapniowych odpowiedzialnych za wiązanie metali ciężkich w matrycy stwardniałego zaczynu [89]. Hydratacja umożliwia zatrzymanie pierwiastków w strukturze betonu, narażonego nawet na warunki ekstremalne, to znaczy wystawionemu na działanie temperatur 200, 400 i 600 °C. Wzrost temperatury nie powoduje uwalniania się zanieczyszczeń takich jak: Zn, Cu, Pb, Ni, Co, As i V do środowiska. Jedynie trudna immobilizacja Cr może przyczynić się do sukcesywnego jego wymywania ze względu na destrukcję struktury betonu, gdzie w wysokich temperaturach znika woda krystalizacyjna,

powodując odsłanianie się nowych powierzchni [90]. W procesie hydratacji powstają uwodnione gliniany oraz siarczanogliniany wapniowe, które uniemożliwiają mobilność metali ciężkich. Powstały beton jest materiałem przyjaznym dla środowiska. Optymalizacja składu mieszanki betonowej i zastąpienie cementu odpadami jest korzystne środowiskowo: zmniejsza ilość emitowanego CO₂, ogranicza zużycie naturalnych zasobów kopalnych oraz wpisuje się w GOZ, jak i zrównoważony rozwój. Do produkcji mieszanki betonowej można użyć m.in. popioły lotne, pyły krzemionkowe, mielone żużle wielkopieczowe, popioły z biopaliw, popioły ze spalania osadów pościekowych oraz cementy mineralizowane [91], [92]. W badaniach fizykochemicznych odpadów należy zwrócić szczególną uwagę na zawartość węgla organicznego, którego zbyt duża ilość powoduje zmniejszenie skuteczności działania domieszek chemicznych, zwłaszcza środków napowietrzających, plastyfikatorów i superplastyfikatorów. Ponadto zmniejsza się również aktywność pucolanowa, wpływa na nieestetyczny wygląd powierzchni betonu przez co nie może być stosowany jako beton architektoniczny oraz utrudnia proces powierzchniowego utwardzania betonu [93]. Ważnym jest, aby ilość siarczanu wapnia była na odpowiednio niską ponieważ związek ten wpływa na trwałość betonu. Norma PN-EN 197-1 [94] reguluje zawartość ilości SO₃, aby nie przekraczała 3% cementu, w zależności od jego klasy [95]–[98]. Do niepożądanych pierwiastków w mieszance betonowej należy również chlor ponieważ jest odpowiedzialny za korozję zbrojeń, które zazwyczaj nie są zabezpieczone tworzywem. UPS z ITPOK nie posiadają izotopów promieniotwórczych ponieważ odpady komunalne są sprawdzane na bramie wjazdowej wyposażonej w czujnik radioaktywności. UPS może stać się cennym surowcem oraz alternatywą dla kruszyw, właściwości fizykochemiczne żużli powinny odpowiadać normie PN-EN 12620:2004, zaś popiołu normie PN-EN 450-1 [95]–[97]. Precyzyjne wymagania dla popiołu lotnego stosowanego jako dodatek do cementu ustanawia norma PN-EN 197-1:2002, natomiast do betonu norma PN-EN 450-1:2009 [98]. Udowodniono, że odpady umieszczone w mieszance betonowej opóźniają wiązanie struktury. Wytrzymałość na ścislenie w początkowej fazie jest niższa, natomiast po 28 dniach beton trójskładnikowy zawierający 20-25% żużla i 3-5% pyłu krzemionkowego przekracza wytrzymałość próby kontrolnej. W przypadku pyłu – odpadu niebezpiecznego, który stanowił 4% mieszanki betonowej wytrzymałość na ścislenie po 28 dniach była porównywalna. Zauważono, że wytrzymałość na ścislenie mieszanki betonowej jest optymalna, w przypadku połączenia pyłu z żużlem. Zestawienie tych odpadów wpływa również na zwiększoną immobilizację zanieczyszczeń. Beton posiadający w składzie żużel charakteryzuje się większą porowatością, a tym samym mniejszą przewodnością cieplną, jednak zagęszczenie

struktury poprzez zastosowanie pyłu spowoduje zagęszczenie struktury matrycy betonowej. Konsolidacja różnych odpadów powoduje satysfakcjonujący efekt. Przy unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych wykorzystuje się również zjawisko solidyfikacji oraz stabilizacji. W przypadku stabilizacji następuje zmiana charakteru chemicznego pierwiastka. W wyniku sorpcji, podstawienia i/lub strącenia zanieczyszczenie przechodzi w postać nierozpuszczalną, uniemożliwiając wymywanie do środowiska. Solidyfikacja umożliwiającą zmianę cech fizycznych uzyskując materiały odpadowe o stosunkowo małej zawartości fazy ciekłej. Wraz ze stabilizacją są połączone z przebiegiem hydratacji, co daje gwarancje utworzenia form nierozpuszczalnych. Dodatki mineralne wpływają korzystnie na przebieg procesu hydratacji oraz właściwe kształtowanie się matryc zestalających oraz mikrostruktury twardniejącego układu [99]. Efektywność procesu solidyfikacja/stabilizacja (s/s) opisywana jest trwałością matrycy oraz poziomem wymywania metali ciężkich. Precyzyjne wskazanie kompozytu zestalającego jest skomplikowane ponieważ s/s opisuje się poprzez wiele różnych parametrów m.in. wytrzymałość, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody, porowatość [100].

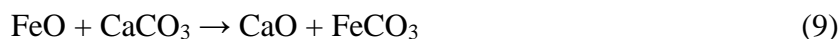
Do poprawy immobilizacji zanieczyszczeń w betonie stosuje się dodatki naturalne oraz syntetyczne. Jednym z przykładów mogących mieć dwojakie pochodzenie jest zeolit, którego w warunkach laboratoryjnych można otrzymać ponad sto form. Ze względu na różne warunki przeprowadzania syntezy (temperatura, czas, stężenie) zeolity różnią się między sobą. Z powodu prostoty wymiany jonowej najczęściej spotykanymi są zeolity sodowe. Zeolity posiadają sieć kanalików i komór tworzących budowę przestrzenną umożliwiającą wymianę jonową. Metale ciężkie swobodnie poruszają się w sieci przestrzennej, dzięki czemu jony metali ciężkich nie wiążą się tylko na powierzchni, ale w całej strukturze [101], [102].

Wpływ stosunku CaO/SiO_2 na wytrzymałość betonu badano również w technologii PGS (technologia, w której nie stosuje się cementu jako spoiwa, a do zestalenia mieszanki wykorzystuje się właściwości pucolanowe wapna palonego, gipsu i części popiołów lotnych aktywowanych wodorotlenkiem sodu w warunkach hydrotermalnych). Badania obejmowały jednorodny popiół ze spalania węgla kamiennego – odpad inny niż niebezpieczny, jednak porównywalny ze względu na zawartość krzemionki. Badania wykazały wpływ na zwiększenie wytrzymałości mieszanki wraz ze wzrostem stosunku CaO/SiO_2 oraz zwiększenie stopnia wykrystalizowania się fazy C-S-H, jak i zmniejszenie skurczu przy wysychaniu [103].

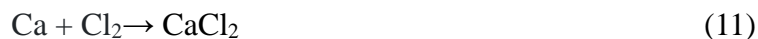
W procesie oczyszczania gazów odlotowych, jako reagentów stosuje się głównie węgiel aktywny oraz wtrysk mlecza wapiennego – zawiesina koloidalna wodorotlenku wapnia w wodzie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reakcja 8 przedstawia reakcję wodorotlenku wapnia z węglem, w związku z czym powstaje węglan wapnia (CaCO_3), wapń oraz wodór.



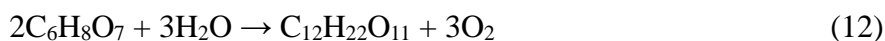
Węglan wapnia, który znajduje się w popiele nie powoduje degradacji matrycy betonowej, jednak obniża pH (pH może spaść poniżej 9). Niższe pH powoduje korozyjność zbrojenia. Równanie 9 przedstawia wpływ węglanu wapnia i tlenku żelaza (FeO) na powstanie rdzy (FeCO_3). Rdza powstaje ze względu za występowania żelaza – w praktyce rdza dotyczy zbrojenia. Równanie 10 przedstawia reakcję żelaza z węglanem wapnia i powstanie tlenku żelaza oraz wapnia.



W komorze spalania przetwarzane są tworzywa sztuczne, a w tym składający się z chloru PVC – poli(chlorek-winyłu). W związku z tym w odpadach wtórnych również znajduje się chlor, który reaguje z wapnem, tworząc chlorek wapnia (CaCl_2), co opisuje równanie 11.



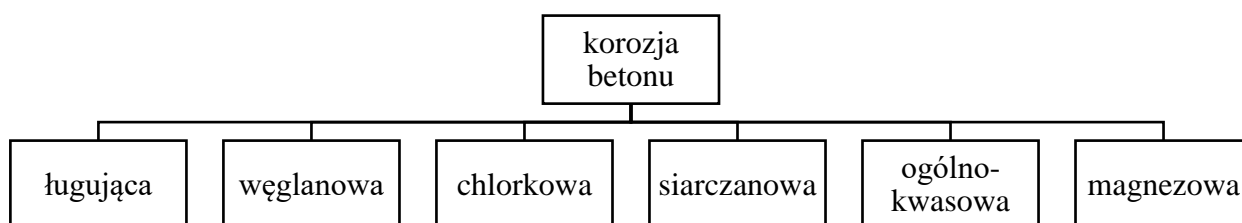
Chlorek wapnia wpływa na obniżenie temperatury zamarzania betonu (który wynosi ok. - 3°C), tudzież zaczynu cementowego (który wynosi około 0°C). Maksymalna ilość czystego chlorku wapnia dozowana do betonu w celu obniżenia punktu zamarzania nie powinna przekraczać 4% masy cementu lub 6% wagi wody zarobowej. Większa ilość może wywołać nadmierne przyspieszenie wiązania cementu, zwiększając skurecz, a tym samym znacząco obniżyć wytrzymałość mieszanki [104]. Zawartość chlorku wapnia w mieszankach przedstawionych w pracy nie przekracza wskazanych ilości, a ponadto zastosowano domieszkę opóźniającą wiązanie oraz $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Równanie 12 przedstawia reakcję z wodą, w której, z domieszki zastosowanej w mieszankach ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) wytwarza się sacharoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).



Sacharoza jest związkiem organicznym charakteryzującym się szczególną skutecznością opóźniającą wiązanie cementu. Do innych związków organicznych opóźniających wiązanie betonu można zaliczyć: glukozę, skrobię, celulozę i ich pochodne. W betonie można zastosować cukry do 0,05% masy cementu, które pozwolą opóźnić wiązanie nawet do 4 godzin. Jednak przedozowanie cukrów (przekroczenie 1% masy cementu) może całkowicie zatrzymać wiązanie [105].

Popiół denny strukturą może przypominać popiół lotny. Popiół denny również klasyfikuje się jako odpad niebezpieczny, tym samym kodem, co popiół lotny z oczyszczania gazów odlotowych. Popiół denny ze względu na zawartość związków palnych posiada wysoką kaloryczność oraz ilość niespalonego węgla. Wyższa zawartość niespalonego węgla przekłada się na wyższą higroskopijność materiału [103]. Ilość metali ciężkich, jak w przypadku popiołu lotnego jest przekroczona. W związku z zawartością węgla organicznego, który powoduje niszczenie i zmniejszenie wytrzymałości mieszanki oraz palność materiału, jak i wysoką higroskopijność, w pracy doktorskiej zaproponowano jego zawrótanie do komory spalania, gdzie po spaleniu zostanie przekształcony w popiół lotny i żużel. Wykorzystanie w betonie bez obróbki jest praktycznie niemożliwe.

Niszczenie betonu może być również spowodowane korozyjnością, która może mieć podłoże związane wyłącznie z czynnikami zewnętrznymi lub z właściwościami użytych materiałów – dobranych składników na etapie projektowania mieszanki. Na rysunku Rys. 1.23 przedstawia się podział korozyjności chemicznych betonu. Korozyjność ługująca, węglanowa oraz ogólnokwasowa będzie dotyczyła warunków atmosferycznych. Pozostałe korozje mogą być przyspieszone ze względu na zawartość zanieczyszczeń w betonie, m.in. zbyt dużą zawartość siarki, czy chloru. Jedna korozyjność, może rozpocząć powstanie drugiej – otworzenie por spowoduje uwolnienie zanieczyszczeń przez co destrukcja betonu zapętlą się, a skutki będą katastrofalne.



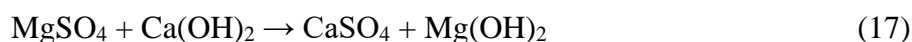
Rys. 1.23. Rodzaje korozyjności betonu

Korozja chlorkowa (przedstawiono na szeregu reakcji 13-15) może dotyczyć zarówno stali zbrojeniowej, jak i betonu. Korozja chlorkowa objawia się głębokimi wżerami, powierzchniowymi złuszczeniami spoiwa oraz szklistym wyglądem powierzchni betonu. Korozyjność spowodowana jest przede wszystkim reakcją soli chlorków z wodorotlenkiem wapnia, co powoduje pęczniące zasadowe chlorki wapnia oraz magnezu. Reakcje mogą zostać wyhamowane poprzez utworzenie się soli Friedla. Reakcja tworzenia się soli Friedla opisuje równanie 16.



Roztwory soli siarczanowych, kwas siarkowy oraz siarczany odpowiedzialne są za powstawanie związków soli Candlota $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, które powodują zwiększenie objętości betonu, a w konsekwencji rysy i destrukcję matrycy.

Wymiana jonów wapniowych na magnezowe z utworzeniem wodorotlenku magnezu jest odpowiedzialna za powstanie korozyjności magnezowej, co opisuje równanie 17.



Korozja ługująca prowadzi to tzw. białej śmierci betonu. Spowodowana jest wymywaniem wodorotlenku wapnia, który rozpuszcza się w obecności tzw. wody miękkiej – wody, która zawiera niewielkie ilości rozpuszczonych soli, np. wody opadowe lub kondensacyjne o charakterze wody destylowanej. Reakcja 13 przedstawia korozję ługującą, powodującą zwiększenie porowatości beton, osłabienie wytrzymałości, a ostatecznie destrukcję betonu.



Agresywny dwutlenek węgla znajdujący się w powietrzu lub wodzie powoduje korozyjność węglanową. Co prawda, korozyjność węglanowa zwiększa szczelność i odporność na korozyjność ługującą, jednak obniża pH betonu, co w przypadku zastosowanego zbrojenia będzie powodowało korozyjność stali. Korozja ogólnokwasowa również może rozpocząć reakcję kaskadową ponieważ zwiększy porowatość betonu i spowoduje destrukcję matrycy.

1.5.8. Żużel jako kruszywo lekkie, popiół lotny jako dodatek do betonu typu II

W pracy przedstawiono żużel jako kruszywo lekkie, które zgodnie z definicją zawartą w normie PN-86/B-23006 jest kruszywem porowatym o gęstości objętościowej mniejszej niż 1800 kg/m³. W budownictwie wykorzystuje się głównie kruszywa lekkie pochodzące innych gałęzi przemysłu, jednak można również rozróżnić kruszywa lekkie naturalne, do których zalicza się np. pumeks, tufoporyt, węglanoporyt, krzemoporyt, etc. Kruszywa lekkie cechują się nasiąkliwością, odpornością na zamrażanie, niską gęstością objętościową i nasypową. Kruszywa lekkie można podzielić na 3 grupy ze względu na charakter ziaren. I grupa to kruszywa lekkie o uziarnieniu okrągłym i jednolicie rozłożonych porach wewnętrznych. Ziarna te mają zazwyczaj średnicę 0,5 – 2 mm. II grupa to kruszywa lekkie o uziarnieniu kanciastym z porami otwartymi, nierównomiernie rozłożonymi. Ziarna te mają zazwyczaj średnicę w przedziale 2 - 4 mm. III grupa, do których zaklasyfikowano badany żużel to kruszywa lekkie o nieregularnym kształcie i porach, które występują w przypadkowym układzie. Do tej grupy zalicza się również odpad wtórny żużel paleniskowy, czy pumeks hutniczy. Dodatek kruszyw lekkich obniża wytrzymałość mieszanek, jednak jednocześnie zmniejsza masę, przez co odciąża cały układ. W związku z tym betony lekkie znajdują swoje zastosowanie w zielonych dachach, jako warstwy izolacyjne lub warstwy w podbudowie dróg [106], [107].

Norma PN-86/B-23006 [108] określa wymagania odnośnie zastosowania żużla do celów budowlanych oraz wygląd i charakterystykę ziaren, które mieszczą się w granicach 2 - 20 mm, a kształt mają okrągły lub podłużny o zaokrąglonych krawędziach. Ziarna podłużne (wydłużone) są kruche, natomiast okrągłe mają wysoką wytrzymałość i twardość, a w związku z tym wysoką wytrzymałość na ścieranie.

Maksymalny udział węgla w żużlu, stwierdzony przez prażenie powinien wynosić do 30%. Kruszywo przeznaczone do betonu zbrojonego nie powinno przekraczać 5% udziału węgla. Maksymalny udział siarki w żużlu powinien wynosić do 3% [109]. Tlenek wapniowy znajdujący się w żużlu w ilości do 8% jest nieszkodliwy [110]. Żużel zawierający powyżej 8% tlenku wapnia nie może być dopuszczony jako składnik betonu ze względu na trudność przy ewentualnym gaszeniu. Nie może również być dopuszczony żużel, w którym tlenek wapnia występuje w grubych ziarnach lub w nierównomiernych skupieniach. Przekroczenie 3% żelaza może spowodować rozpad żelazowy ponieważ z tlenków żelaza i siarki utworzy się siarczek FeS, którego rozpad z udziałem wody powoduje spękania, łuszczenie się i rozpad

materiału. Rozpad żelazowy można wykryć poprzez namoczenie żużla wodą i sprawdzenie po 7 dniach, czy ziarna nie rozpadły się (metoda oznaczenia PN-78/B-06714/39) [111].

Popioły lotne stosowane są w Polsce i na świecie jako dodatek typu II w składzie betonu. Popioły lotne charakteryzują się dużą mialkością zbliżoną do cementu. Skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych porównuje się do mineralnych surowców ilastych. Popioły wykorzystuje się do produkcji betonów zwykłych, masywnych, hydrotechnicznych oraz nowej generacji. Popioły lotne wykorzystuje się do wytworzenia betonów ekologicznych, ekonomicznych oraz wysokojakościowych i trwałościowych. Popiół lotny wg normy PN-EN 450-1:2012 [112] określa popiół lotny jako „*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* ”. Norma określa również wymagania odnośnie popiołu lotnego jako składnika betonu. Straty prażenia nie powinny przekraczać 5% dla kategorii A, 7% dla kategorii B oraz 9% dla kategorii C. Chlorki nie powinny przekraczać 10%. Tlenek siarki VI (SO_3) nie powinien przekraczać 3%, tlenek wapnia wolnego (CaO wolny) nie powinien przekraczać 1,5%. Jeżeli popiół lotny przekroczy 1,5% zawartości CaO wolnego, lecz zachowa stałość objętości w próbie Le Chateliera <10 mm wg PN-EN 450-1, wówczas może być dopuszczony do wykorzystania jako składnik betonu. Zawartość CaO reaktywnego nie może przekroczyć 10%. Popiół ze spalania frakcji komunalnej przyrównano do popiołu otrzymanego ze współspalania, w związku z czym, aby dopuścić popiół jako składnik betonu, nie może przekroczyć 25% SiO_2 reaktywnego oraz 70% sumarycznej zawartości tlenków SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Zawartość tlenku magnezu nie może przekroczyć 4%. Dopuszcza się całkowitą zawartość alkaliów w przeliczeniu na $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ do 5%. Zawartość rozpuszczalnych związków fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 nie może przekroczyć 100 mg/kg [113].

Ta sama norma (PN-EN 450-1) określa również wymagania pod względem fizycznym na popiołu lotnego. Mialkość, pozostałość na sicie o oczkach 45 μm przy przesiewaniu na mokro wg PN-EN 451-2 [114] dla kategorii N nie powinna przekraczać 40%, a dla kategorii S 12%. Jeżeli popiół zostanie określony w kategorii S, wodożądność nie powinna przekraczać 95% wodożądności cementu porównawczego CEM I. Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach nie powinien przekraczać 75%, natomiast po 90 dniach 85%. Jeżeli zawartość 1,5% tlenku wapnia wolnego jest przekroczona, należy wykonać test stałości objętości, która nie może przekroczyć 10 mm. Czas wiązania mieszanki złożonej z 25% popiołu lotnego oraz

75% CEM I nie powinien przekroczyć dwukrotności czasu wiązania zaczynu wykonanego wyłącznie z cementu portlandzkiego [115].

1.5.9. Przegląd przeprowadzonych badań

W niniejszym rozdziale przedstawiono studium literatury dotyczących przeprowadzonych badań dotyczących zagospodarowania UPS w budownictwie.

UPS z ITPOK mają niejednorodną charakterystykę składu. Ich morfologia i właściwości różnią w zależności od sezonu, lokalizacji spalarni odpadów oraz od samego procesu termicznego przekształcania odpadów komunalnych. Analiza literatury wykazała, że wykonano wiele pomiarów oraz prób z wykorzystaniem UPS z ITPOK z różnego miejsca oraz na różnym stopniu przetwarzania odpadów, np. przed lub po waloryzacji, z dodatkową obróbką chemiczną (np. z wykorzystaniem alkaliów) lub obróbką fizyczną, np. dodatkowym mieleniem lub separacją metali. W pracy doktorskiej zbadano, że nie ma możliwości wykorzystania żużła bez przeprowadzenia odpowiedniej waloryzacji, ze względu na pęcznienie mieszanki. Praca [116] wskazuje na możliwość wykorzystania surowego żużła, do którego dodano wapno jako środek stabilizujący. Badania wykazały najwyższy wzrost wytrzymałości dla 7% zawartości wapna w mieszankach. Zauważono wzrost wytrzymałości na ścislenie o ponad 3859%, wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 124 kPa. Chińska praca [117] wskazuje, że mielenie żużła odpowiednio 15min, 30min, and 45min poprawia wytrzymałość o 770%, 1674%, and 1990% w kompozytach cementowych.

Japońska publikacja [118] wskazuje na wdrożeniowe zastosowanie żużła jako materiał nasypowy, ponieważ ma wystarczającą wartość wskaźnika stożka. W publikacji zbadano wpływ karbonatyzacji na właściwości żużła oraz zbadano wymywalność zanieczyszczeń. Okazało się, że wszystkie normy, oprócz chromu zostały spełnione. Ciekawym okazał się fakt, że karbonatyzacja w nikłym stopniu wpłynęła na jakość badanego materiału, natomiast zwiększyła wymywalność chromu.

Praca [119] wykorzystuje żużel jako domieszka mineralna w miejsce cementu, co obniża płynność i konsystencję zapraw, przez co wzrasta zapotrzebowanie na wodę oraz wydłuża się czas wiązania. Praca również imituje warunki wczesnej hydratacji poprzez podwyższenie temperatury. Temperatura wstępnego utwardzania odgrywa ważną rolę w końcowym stopniu uwodnienia i rozwoju wytrzymałości. Niestety, produkty wczesnej hydratacji wytworzyły się zbyt wcześnie oraz nierównomiernie co pokazano na zdjęciach SEM. Nierównomierne

gromadzenie zmniejszyło wytrzymałość mieszanek w środkowej i późnej fazie. W związku z tym, produkty uwodnione w niższych temperaturach (20°C) charakteryzują się lepszą krystalicznością. Warunki wysokotemperaturowe co prawda przyspieszają przemianę ettringitu w hydrat sulfoglinianu monosiarczku oraz przemianę produktów hydratacji w luźny i porowaty kłaczkowaty i sieciowy żel CSH, jednak obniżają docelową wytrzymałość materiału. Praca [120] wykazała możliwość zastosowania żużla jako środka napowietrzającego do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, jednak potencjał generowania gazu jest znacznie gorszy niż konwencjonalne środki napowietrzające, takie jak czysty proszek aluminium. Dalsze badania wykazały, że frakcja ponad 1,18 mm zawiera większe stężenie metalicznego aluminium, przez co żużel ma potencjał napowietrzania, jednak mniejszy niż czysty proszek aluminium. W związku z tym wymagana jest większa ilość, aby osiągnąć ten sam poziom wytwarzania gazu. Badania wymywalności spełniają limity EULFD, a wytworzony materiał może być bezpiecznie używany przez cały okres użytkowania, a po skończonym cyklu życia ponownie wykorzystany lub składowany na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne.

Praca przeprowadzona w Chinach [121] wskazuje, że żużel za realną alternatywę kruszyw naturalnych ze względu na podobne właściwości mineralogiczne, fizyczne i chemiczne, w związku z czym może spełniać standard jako nasyp drogowy. Potwierdzono to badaniami modułu sprężystości i trwałego odkształcenia. Litewska praca [122] zbadała wpływ żużla jako mikrowypełniacza w zaprawach cementowych, stosując żużel samodzielnie lub w obecności mielonego piasku kwarcowego, metakaolinu, mielonego szkła i mikrokrzemionki. W pracy stwierdzono ten sam problem, co w pracy doktorskiej – pęcznienie mieszanki spowodowane reakcją glinu. Najbardziej widoczne zmiany odnotowano w pierwszych 300 minutach. Wskazano na pozytywny wpływ metakaolinu, który ograniczył wydzielanie H₂ i miał pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Badania wskazały, że zmielony żużel najlepiej połączyć z metakolinem, natomiast mieszanka nie powinna przekraczać 12,5% masy cementy, gdzie najlepsze proporcje wynoszą 9,5% żużel i 3% metakaolin. Większa ilość powoduje spadek produktów hydratacji cementu tj. portlandytu oraz spadek ettringitu. Badania wymywalności nie wykazały przekroczeń metali ciężkich. Będąc przy problemie pęcznienia, nie sposób nie wspomnieć o możliwych metodach obróbki żużla przed jego zastosowaniem w mieszance. Istotny w tym miejscu jest fakt, że problem pęcznienia można rozwiązać na kilka sposobów. W pracy doktorskiej zastosowano żużel z wysokim stopniem waloryzacji. Wysoki stopień waloryzacji wiąże się z wilgotnością żużla

podczas separacji metali. Im mniej wilgotny żużel, tym większy stopień jego czystości i większa ilość odzyskanych metali (wyższy poziom recyklingu). Niestety niska wilgotność żużla wiąże się z wysokim zapyleniem instalacji, przez co przyrządy i maszyny również obniżają swoją efektywność. W związku z tym należy częściej czyścić maszyny, a to również wiąże się z dodatkowymi kosztami i przestojami instalacji, dlatego chcąc wykorzystać żużel w budownictwie i wybrać metodę wysokiej waloryzacji, należy zoptymalizować stopień zawilgocenia żużla, który wynosi od kilkunastu do kilku procent. Żużel z wilgotnością 4% jest uważany za żużel bardzo suchy, który bardzo się pyli podczas obróbki. Innymi metodami, które pozwolą wykorzystać lub przygotować żużel do wykorzystania w betonie lub jako kruszywo sypkie jest solydyfikacja, ceramizacja, keramizacja, witrafikacja, aktywacja chemiczna (NaOH , CaOH_2 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, NH_4OH), aktywacja kwasowa (HCl , H_2SO_4), chemiczna stabilizacja (Fe_3O_4 , PO_4^{3-}), czy chelatyzacja [6], [123]. Ceramizacja i witrafikacja to procesy wysokotemperaturowe, przez co kosztowne i wpływające na środowisko. W związku z tym wiele prac proponuje rozwiązania aktywacji chemicznej. Praca [124] wskazuje na niską reaktywność w środowisku alkalicznym, co jest związane z wysoką zawartością fazy amorficznej, co jest powiązane z zawartością szkła w żużlu. W związku z tym badany żużel wykazuje niską pucolanowość, co jest wnioskiem stosunkowo odmiennym, niż wskazanie pracy poprzedniej. Jest to związane z innym wsadem przetwarzanych termicznie odpadów komunalnych. Szereg prac [125]–[130] jednak potwierdza praktyczność wstępnej obróbki alkalicznej żużla lub popiołu lotnego. Prace wskazują na wytrawienie cząsteczki, co zwiększa jej powierzchnię właściwą i przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości mieszanki. Kolejnym pozytywnym skutkiem jest zmniejszenie wymywalności metali ciężkich oraz zmniejszenie ilości metalicznego glinu, który odpowiedzialny jest za powstawanie wodoru lotnego w środowisku alkalicznym oraz stosunku Al/Zn. Obróbka alkaliczna przekłada się więc na zmniejszenie ograniczenia lub zmniejszenie pęcznienia. Wpływ na przebieg reakcji, a tym samym stopień obróbki alkalicznej ma temperatura alkaliów, długość przetrzymywania żużla w roztworze, jego stężenie oraz stosunek żużla do roztworu. Optymalnym roztworem może być zastosowanie 40% NaOH, gdzie żużel przetrzymywany jest przez 3h w temperaturze 55°C - te wnioski określa chińska praca przeprowadzona na chińskim żużlu.

Praca [131] wskazuje, że żużel i popiół może być również zagospodarowany jako dodatek do klinkieru podczas jednego wytwarzania w cementowni. Jednak zbyt wysoka zawartość chlorków powoduje konieczność wcześniejszej obróbki popiołu lotnego przed jego

wykorzystaniem w piecu klinkierowym ze względu możliwość poważnej korozji pieca. Obróbka dotyczy przemycia popiołu lotnego wodą oraz kwasem, a dopiero następnie umieszczenia go w piecu klinkierowym. Należy tutaj zauważyć, że również paliwa alternatywne, które są stosowane do produkcji cementu muszą spełniać normy związane z zawartością metali ciężkich, chloru, siarki, rtęci czy palności [132]–[137]. Stwierdzono, że dopuszczalne ilości chloru w popiele lotnym i żużłu wynoszą odpowiednio 1,75% i 3,5%, natomiast w przypadku paliw alternatywnych w polskich cementowniach to 1%. Badania literaturowe pokazują, że większe ilości popiołu lotnego mogą być wykorzystane w materiałach geopolimerowych, ze względu na zawartość krzemionki. Geopolimery to materiały glinokrzemianowe aktywowane alkalicznie, np. NaOH, szkłem wodnym lub ich mieszaniną. Jak wspomniano powyżej, alkalia wpływają na immobilizację metali ciężkich, ale również poprawiają właściwości mechaniczne aktywowanych materiałów [26], [138]–[140]. Praca [28] przedstawia połączenie aktywowanego popiołu lotnego oraz żużla w betonie i wskazała na obniżenie toksyczności odpadów oraz wytworzenie się faz hydratacji cementu.

Przegląd wskazuje na szerokie, tudzież globalne zainteresowanie wykorzystania UPS z ITPOK w budownictwie. Dotychczas wykonano szeroki wachlarz badań i wskazano wiele kierunków i możliwości wykorzystania UPS ze spalarni odpadów komunalnych w budownictwie. Biorąc powyższe pod uwagę, koncepcja, którą należy przyjąć z postępowaniem z UPS i przygotowaniem mieszanki budowlanej nie jest jednoznaczna i zależy od wielu zmiennych i czynników. W niniejszej pracy zbadano zarówno osobny wpływ każdego z odpadów, jak i połączono odpady w jednej mieszance. Problem pęcznienia rozwiązano na etapie waloryzacji, a popiołu lotnego, zawierającego metale ciężkie dozowano w odpowiednio niższej proporcji, aby mieszanka spełniła wymogi wymywalności zanieczyszczeń do środowiska. Mniejsza zawartość popiołu lotnego jest również uzasadniona mniejszym wolumenem powstającego popiołu lotnego w ITPOK (w ilości 3-5%), natomiast ilość żużla to około 30% wsadu. W pracy doktorskiej przebadano również możliwość zastosowania popiołu dennego (rusztowego), jednak w związku z charakterystyką przedstawioną w części badawczej, wskazano na konieczność jego zawrócenia, w związku z czym po spaleniu w odpowiednich proporcjach jego resztki zostaną przekształcone w żużel oraz popiół lotny.

Biorąc pod uwagę przytoczoną analizę literatury, nowość wkładu pracy doktorskiej w aktualny stan wiedzy jest wykorzystanie żużla „wysoko waloryzowanego” dodatkowo wcześniej namoczonego, który nie wymaga dodatkowej obróbki chemicznej oraz jednocześnie

wykorzystanie popiołu lotnego i żużla w jednej mieszance betonowej o zwiększonej szczelności.

Analiza wykazała, że istnieje potrzeba przeprowadzenia badań z wykorzystaniem UPS z ITPOK. Obecnie przeprowadzono szereg badań budowlanych, jednak UPS z ITPOK charakteryzują się zmiennością składu, przez co istnieje potrzeba zbadania USP z ITPOK w betonie stricte z terenu Polski. Część badań zostało powtórzonych, np. badania wytrzymałościowe, rozptyw mieszanki, natomiast w pracy wykonano dodatkowe badanie, które nie zostały zidentyfikowane w literaturze, np. nasiąkliwość betonów mieszanek z UPS z ITPOK. Ponadto w niniejszej pracy składy mieszanek zostały zoptymalizowane oraz wskazano newralgiczne punkty w procesie przetwarzania żużla, które mogą powodować pęcznienie mieszanki. Przeprowadzone badania wskazują na niejednorodność odpadów, jednak można znaleźć wspólne cechy morfologiczne. W pracy oprócz badań z zakresu budownictwa, przeprowadzono analizę śladu węglowego oraz zubożenie surowców abiotycznych. Badania środowiskowe opisano w osobnym rozdziale pracy.

2. METODYKA BADAWCZA

W niniejszym rozdziale przedstawiono opis badań i chronologię wykonywanych badań. Problem natury techniczny został zdefiniowany przez ITPOK, który dotyczył zagospodarowania odpadów wtórnych. Celem było stworzenie mieszanki betonowej o zwiększonej szczelności w celu immobilizacji zanieczyszczeń pochodzących z UPS z ITPOK.

Przed rozpoczęciem badań właściwych wykonano analizę obecnych rozwiązań postępowania z UPS z ITPOK. Informacje pochodziły z analizy literaturowej oraz wywiadu z instalacją. Na podstawie zaczerpniętych danych zestawiono wyniki badań różnych popiołów oraz żużli. Próby popiołu pobrano z systemu oczyszczania gazów odlotowych z filtrów workowych z ITPOK. Próby popiołu dennego pobrano spod rusztu posuwisto-zwrotnego z ITPOK. Próby żużla zostały pobrane z systemu waloryzacji żużla, dzięki czemu był on ustabilizowany i spodziewano się mniejszych reakcji po zmieszaniu z pozostałymi składnikami betonu. Waloryzacja żużla jest powszechną metodą stabilizacji przed wykorzystaniem go np. jako zamiennika podsypki pod drogę.

W pierwszym etapie badań przebadano próby UPS z ITPOK pod kątem fizykochemicznym. Przed wykonaniem badań próby ujednolicono. Badania UPS z ITPOK oznaczono pod kątem mikro i makroskładników oraz oznaczono pozostałe właściwości takie jak gęstość nasypowa, DTG, czy straty prażenia. Badania zostały wykonane pod kątem środowiskowym oraz możliwości wykorzystania w budownictwie. Badania miały na celu ocenę możliwości ilościowej zastosowania ich w mieszance betonowej. Dzięki badaniom odpadów w początkowej fazie wstępnie wykluczono wykorzystanie popiołu dennego oraz zaproponowano inne rozwiązanie postępowania z tym odpadem (zawrócenie do rusztu). Dalsze badania potwierdziły brak słuszności wykorzystania surowego popiołu dennego w mieszance betonowej. Drugi etap badań obejmował również wykonanie testu wymywalności zanieczyszczeń do środowiska oraz wykonanie testu fitotoksyczności. Test fitotoksyczności wskazał jak duży wpływ mogą mieć odpady na rozwój roślin. Do przeprowadzenia testu wykorzystano nasiona rzeżuchy. Celem pierwszego etapu badań było określenie składu morfologicznego odpadów, ich analiza ilościowa i jakościowa, aby móc porównać UPS z ITPOK z analizą literatury i dobrać optymalny skład zapraw, co wykonano w drugim etapie badań.

W drugim etapie badań wykonano zaprawy cementowe. Zaprawy wstępnie wykonywano z cementem portlandzkim CEM I 42,5 R. Po pierwszej turze badań, zdecydowano o dodaniu zarówno CEM I 42,5 R oraz cementu wapniowo siarczanowego CSA o innych właściwościach (m.in. szybkim czasie wiązania) oraz mniejszym śladzie węglowym. Do mieszanek wykorzystano również superplastyfikator, który pomógł zwiększyć rozpliw mieszanek oraz nadać odpowiednią konsystencję. Wykonano również mieszanki napowietrzone z użyciem domieszki napowietrzającej w celu zwiększenia mrozoodporności. W mieszance wykorzystano również zeolit frakcją pylistą ze względu na większą powierzchnię właściwą, co miało na celu zwiększenie immobilizacji zanieczyszczeń w strukturze. Wykonanie prób wstępnych pozwoliło na dobór odpowiednich proporcji oraz ewentualnego wcześniejszego przygotowania odpadów, co miało miejsce w przypadku żużla. Żużel przed dodaniem do mieszanki został wcześniej namoczony. Żużel użyty w zaprawach cementowych miał frakcję 0,125 – 0,2 mm. Frakcję uzyskano poprzez przesiew na sitach. Metoda przesiewu została wybrana ze względu na mniejszy udział wykorzystania energii, co miałyby miejsce w przypadku mielenia. Wybrano frakcję 0,125 – 0,2 mm ze względu na dania wykonane na substytucję piasku. Najmniejsze ziarna miały 0,125 mm, dzięki czemu można było uzyskać bardziej ujednoliczoną strukturę ponieważ ziarna cementu miały swobodę rozkładu. Wykonano badania wytrzymałościowe. Sprawdzone czas wiązania, wodozadność odpadów, stałość objętości zaczynu, ciepło hydratacji zaczynu cementowego za pomocą hydratacji cementu w kalorymetru izotermicznego, konsystencję i skurcz zapraw, wytrzymałość na ściskanie oraz odporność siarczanową. Celem etapu drugiego było sprawdzenie cech jakościowych i trwałościowych zapraw cementowych z wykorzystaniem UPS z ITPOK, na podstawie których przygotowano mieszanki betonowe, co obejmował trzeci etap badań.

W trzecim etapie badań wykonano próby betonowe z wykorzystaniem UPS z ITPOK. W betonach oprócz wykorzystania zeolitu, superplastyfikatora, CEM I 42,5 R, CSA i w betonach z zawartością powietrza domieszki napowietrzającej wybrano kruszywo bazaltowe. O frakcji 2-16 mm, które następnie połączono z żużlem. Wykonano krzywą przesiewu w celu poprawnego rozkładu uziarnienia, aby struktura betonu była jednolita i osiągnęła odpowiednią wytrzymałość. Niejednolita matryca CSH spowoduje szybsze niszczenie betonu, a w związku z tym przedostanie się zanieczyszczeń do środowiska. W zależności od wykonanych badań przygotowano próby o rozmiarach 10 cm, 10 cm, 10 cm oraz 15 cm, 15 cm, 15 cm, jak i walce betonowe. W ramach badań betonu wykonano konsystencję betonu, wytrzymałość na

ściskanie, przenikanie jonów chlorkowych, mrozoodporność, odporność na karbonatyzację, nasiąkliwość i wodoszczelność. Celem etapu trzeciego było wykonanie trwałych betonów, które zimmobilizują zanieczyszczenia z UPS z ITPOK.

W czwartym etapie badań wykonano badania struktury wytworzonych materiałów oraz popiołu lotnego i żużla. Badania struktury obejmowały analizę SEM z EDS oraz skład fazowy metodą XRD. Analiza detektorem SEM obrazuje kontrast topograficzny badanego materiału. Analiza ta umożliwia zaobserwowanie rys, pozwala określić jak dany komponent został wbudowany w strukturę, co jest niezbędne do określenia jakości oraz trwałości betonu z odpadem. Analiza detektorem EDS umożliwia szybki odczyt intensywności promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego z utworzonych par elektron-dziura. Powstaje pusty poziom energetyczny. EDS umożliwia analizę jakościową oraz ilościową poprzez identyfikacje powierzchniową i objętościową pierwiastków. W EDS powstaje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie oraz widmo ciągłe promieni X. Należy tu nadmienić, że analizy mikroskopowe betonu pozwalają ustalić sposób rozwoju spękań, miejsca ich występowania oraz kierunki propagacji, dodatkowo będzie możliwa ocena jak wprowadzony odpad wkomponował się w beton, jaka jest mikrostruktura betonu. W związku z tym, zbadano również popiół lotny oraz żużel, aby zaobserwować jakie reakcje zaszły podczas hydratacji cementu. Celem czwartego etapu badań było przeprowadzenie diagnostyki struktury wewnętrznej, aby określić oraz potwierdzić wbudowanie się zanieczyszczeń w matrycę. Wbudowane zanieczyszczenia w matrycę, nawet po rozkruszeniu betonu będą unieruchomione wewnątrz betonu. W ramach etapu czwartego przeprowadzono proces optymalizacji składu i opracowaniu procedurę wytwarzania mieszanki betonu z dodatkiem UPS z ITPOK zgodnymi z celami niniejszej pracy.

W piątym, ostatnim etapie badań przeprowadzono analizę środowiskową wytworzonych betonów. Analiza środowiskowa obejmowała badania wymywalności zanieczyszczeń z wytworzonych materiałów, analizę środowiskową cyklu życia wybranego składu betonu oraz analizę fitotoksyczności z wykorzystaniem nasion rzeżuchy. Badania wymywalności przeprowadzono w celu oceny stosunku immobilizacji zanieczyszczeń w wytworzonych materiałach. Badania fitotoksyczności z wykorzystaniem rzeżuchy ogrodowej przeprowadzono w celu oceny wpływu na wzrost wybranego organizmu żywego. Analiza cyklu życia została przeprowadzana, aby zbadać ślad węglowy oraz porównać różnice pomiędzy zagospodarowaniem odpadów wtórnych poprzez składowania, a ponowne wykorzystanie jako surowiec w mieszance betonowej, gdzie popiół lotny stanowił dodatek

inny niż klinkier nieaktywny typu II w miejsce energochłonnego i wysokoemisyjnego cementu, natomiast żużel stanowił substytut kruszywa naturalnego. Celem piątego etapu badań było przeprowadzenie testu fitotoksyczności, aby wykluczyć negatywny wpływ wyciągu wodnego z wytworzonych betonów na rozwój roślin oraz analiza składu chemicznego wyciągu wodnego, celem sprawdzenia stopnia immobilizacji zanieczyszczeń. Celem również było policzenie śladu węglowego, a tym samym wskazanie słuszności kierunku badań pod kątem ochrony środowiska.

2.1. Analiza fizycznych i chemicznych właściwości oraz wymywalności zanieczyszczeń

Pobór próbek odbył się w Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów na terenie Poznania. Popiół lotny pobrano z filtra workowego, popiół denny pobrano spod rusztu posuwisto-zwrotnego, natomiast żużel pobrano ze stacji do waloryzacji żużla. Próbki w laboratorium ujednolicono poprzez mieszanie.

1) Przeprowadzono badania własności fizykochemicznych odpadów, oznaczenie ortofosforanów, mikro i makro składników (węgla, azotu, magnezu, chloru, siarki, potasu, wapnia, baru, litu, sodu oraz pierwiastków uciążliwych dla środowiska - metali ciężkich). Ponadto określono twardość ogólną oraz zasadowość ogólną i mineralną, gęstość nasypową oraz analizę chemiczną i DTG.

Oznaczenia wykonano zgodnie normami:

a) oznaczenie właściwości fizycznych i chemicznych odpadów:

- wilgotność zgodnie z normą PN-Z-15008-02:1993 [141],
- straty prażenia w temperaturach 600°C, 815°C, 950°C zgodnie z normą PN-EN 15169:2011[142],
- gęstość nasypowa zgodnie z normą PN-EN 1097-3:2000 [143],
- rozpad żelazowy PN-78/B-06714/39 [111].

b) oznaczenie zawartości makroskładników w odpadach:

- węgiel całkowity (C), zgodnie z normą PN-EN 15407:2011 [144],
- węgiel organiczny (TOC), zgodnie z normą PN-Z-15011-3:2001 [145],
- azot ogólny (N_{og}) zgodnie z normą PN-ISO 11261:2002 [146],
- azot amonowy (N_{NH4}) zgodnie z normą PN-EN 25663:2001 [147],
- chlor (Cl), zgodnie z normą PN-ISO 587:2000 [148],

- siarka całkowita (S) zgodnie z normą PN-ISO 351:1999 [149],
- ortofosforany (V) (P_2O_5), zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2005 [150],
- potas (K), wapń (Ca), bar (Ba), lit (Li) sód (Na) zgodnie z normą PN-ISO 9964-2/Ak:1997 [151],

c) oznaczenie metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni), zgodnie z normą PN-EN 16174:2012 [152], PN-EN ISO 11885:2009 [153],

d) analiza chemiczna i DTG, zgodnie z normą PN-EN 15309:2010 [154].

e) badanie fazy szklistej żużla, zgodnie z normą PN-EN 13925-1: 2007 [155] i PN-EN 13925-2: 2004 [156].

2) Badanie wymawialności zanieczyszczeń z odpadów polegało na przygotowaniu wyciągu wodnego zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006 [157], w którym oznaczono składniki mogące stanowić uciążliwość środowiskową. Na przygotowanym wyciągu wodnym przeprowadzono m.in. takie analizy jak: wysokość pH, zawartość chlorków i siarczanów, ortofosforanów, mikro i makro składników. Uzyskane wyniki odnosi się do wartości dopuszczalnych z Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego i Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.

Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi normami:

a) oznaczeń podstawowych parametrów w wyciągu wodnym z odpadów:

- badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów PN-EN 12457-2:2006 [157],
- pH zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012 [158], PN-EN 12176:2004 [159],
- twardość ogólna (Tog) zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999 [160],
- zawartość magnezu (Mg), zgodnie z normą PN-EN 16198:2013-05 [161],
- zasadowość ogólna (Zp) zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001 [162],
- zasadowość mineralna (Zm) zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001 [162],

b) oznaczenie zawartości makroskładników w wyciągu wodnym:

- węgiel całkowity (OWO) zgodnie z normą PN-EN 1484:1999 [163],

- azot amonowy (N_{NH_4}) zgodnie z normą PN-C-04576-4:1994 [164],
- jony chlorkowe (Cl^-), zgodnie z normą PN-ISO 9297:1994 [165],
- siarczany (SO_4^{2-}), zgodnie z normą PN-ISO 9280:2002 [166],
- ortofosforany(V) (PO_4), zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2005 [167],
- potas (K), wapń (Ca), bar (Ba), lit (Li) sól (Na) zgodnie z normą PN-ISO 9964-2/Ak:1997 [151],

c) oznaczenie metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni), zgodnie z normą PN-EN ISO 11885:2009 [153].

2.2. Analiza właściwości technologicznych zaczynów i zapraw cementowych

Przeprowadzono badania zaczynów i zapraw z pyłem z oczyszczania gazów odlotowych (19 01 07*), żużłem po waloryzacji (19 01 12) oraz popiołem paleniskowym (19 01 07*). Opracowano recepturę mieszanek na spoiwach cementowych.

Badania zaczynów i zapraw przebadano pod względem z odpadami przebadano zgodnie z obowiązującymi normami:

- czas wiązania zaczynów cementowych z odpadem za pomocą aparatu Vicata PN-EN 450-1:2012 [97] PN-EN 196-3+A1:2011 [168],
- wodozność odpadów za pomocą stolika rozplwy PN-EN 450-1:2012 Załącznik B [97],
- stałość objętości zaczynu za pomocą pierścieni Le Chateliera PN-EN 450-1:2012 [97] PN-EN 196-3+A1:2011 [168],
- ciepło hydratacji zaczynu cementowego za pomocą hydratacji cementu w kalorymetru izotermicznego,
- konsystencja zapraw zgodnie z normą PN-EN 12350-3 [169], PN-EN 12350-2 [170], PN-EN 12350-5 [171] i zmiany jej w czasie, modyfikowanej i niemodyfikowanej domieszkami plastykującymi lub upłynniającymi,
- skurcz zapraw zgodnie z normą PN-B-03264:2002 [172], PN-EN 1992-1-1:2008 [173]; Wpływ domieszki przeciwskurczowej na skurcz zapraw,
- zawartość powietrza w napowietrzonych zaprawach cementowych wg PN-EN 413-2 [174], PN-EN 459-2 [175], PN-EN 1015-7 [176] i jego stabilność,
- wytrzymałość zaprawy na ściskanie wg norm PN-EN 450-1:2012 [97] i PN-EN 196-1:2006 [177] po 2, 7, 28 i 90 dniach dojrzewania,

- odporność zapraw budowlanych z odpadami z ITPOK na korozję siarczanową, zgodnie z normą PN-EN 206-1:2003 [178].

2.3. Analiza cech mechanicznych i trwałościowych betonów

Wykonanie i dojrzewanie betonu - z pyłem z oczyszczania gazów odlotowych (19 01 07*), żużlem po waloryzacji (19 01 12ex) oraz popiołem paleniskowym (19 01 07*) przygotowano zgodnie z normą PN-EN 206:2014-04 [179] oraz EN 450. Badania określiły wpływ konkretnego odpadu na właściwości wytrzymałościowe i trwałościowe betonu.

Badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami:

- konsystencji betonu zgodnie z normą PN-EN 12350-3 [180], PN-EN 12350-2 [170], PN-EN 12350-5 [171] oraz zmiany jej w czasie,
- zawartości powietrza i jego stabilność w mieszance betonowej napowietrzanej wg normy PN -EN 12350-7 [181]
- wytrzymałości na ściskanie betonu PN EN 13791 [182] i rozwój jej w czasie,
- odporności na działanie wybranego środowiska agresywnych zgodnie z normą XA3 PN-EN 206:2014 [179],
- przenikalności jonów chlorkowych ASTM C 1202-05 [183],
- mrozoodporności w obecności soli betonów napowietrzonych zgodnie z normą PN-88/B-06250 [184] oraz PKN – CEN/TS 12390-9 [185],
- mrozoodporności bez obecności soli betonów napowietrzonych zgodnie z normą PN-88/B-06250 [184] oraz PKN – CEN/TS 12390-9 [185],
- odporności na karbonatyzację zgodnie z normą PN-EN 13295 [186],
- nasiąkliwości i wodoszczelności betonu zgodnie z normą PN-88/B-06250 [184] oraz PN-88/B-06250; PN-EN 12390-8 [187].

2.4. Diagnostyka wytworzonego betonu na podstawie badania struktury.

Diagnostyka betonu z dodatkiem odpadów ma na celu określenie przede wszystkim jego trwałości i wytrzymałości. Możliwość zaobserwowania rys oraz spękań betonu na poziomie nanometrycznym umożliwiło rozpoznanie jakości betonu oraz wbudowanie się zanieczyszczeń do matrycy betonu.

Badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami:

- analiza SEM z EDS,
- skład fazowy metodą XRD,
- porowatość kapilarna betonu za pomocą porozymetrii rtęciowej,
- oznaczenie struktury porów powietrznych w próbce stwardniałego betonu wg normy PN-EN 480-11 [188].

2.5. Analiza wymywalności zanieczyszczeń, śladu węglowego i fitotoksyczności

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę środowiskową polegającą na zbadaniu wyciągów wodnych, badanie fitotoksyczności oraz obliczanie śladu węglowego betonów wykonanych z wykorzystaniem UPS z ITPOK oraz betonu referencyjnego. Analiza wytworzonych betonów objęła badania wyciągu wodnego oraz test fitotoksyczności na wybranych roślinach zgodnie z zaleceniami OECD/OCDE. Badania wymawialności zanieczyszczeń z betonu z dodatkiem odpadów wtórnych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006 [157]. Analiza ma na celu określenie zawartości składników, mogących w istotny sposób stanowić zagrożenie dla wód podziemnych, powierzchniowych oraz gleby. Przeprowadzono analizę wyciągu wodnego z rozdrobnionego betonu, a następnie wykonano analizę laboratoryjną na otrzymanym wyciągu: m.in. pH, chlorków, siarczanów, ortofosforanów, mikro i makro składników (węgla, azotu, magnezu, fosforu oraz pierwiastków uciążliwych dla środowiska - metali ciężkich). Otrzymane wyniki odnosi się do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego i Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. Równoległe przeprowadzono test fitotoksyczności odzwierciedlający wpływ na rośliny. Określono ślad węglowy, który opracowano z uwzględnieniem ISO 14064.

Oznaczeni wykonano zgodnie z obowiązującymi normami:

a) oznaczeń podstawowych parametrów w wyciągu wodnym z odpadów:

- badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów PN-EN 12457-2:2006,
- pH zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012, PN-EN ISO 9963-1:2001, PN-EN 12176:2004,

- twardość ogólna (Tog) zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999,
 - zawartość magnezu (Mg), zgodnie z normą PN-EN 16198:2013-05,
 - zasadowość ogólna (Zp) zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001,
 - zasadowość mineralna (Zm) zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001,
- b) oznaczenie zawartości makroskładników w wyciągu wodnym:
- węgiel całkowity (OWO) zgodnie z normą PN-EN 1484:1999,
 - azot amonowy (NNH₄) zgodnie z normą PN-C-04576-4:1994,
 - jony chlorkowe (Cl⁻), zgodnie z normą PN-ISO 9297:1994,
 - siarczany (SO₄²⁻), zgodnie z normą PN-ISO 9280:2002,
 - ortofosforany (V) (PO₄), zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2005,
 - potas (K), wapń (Ca), bar (Ba), lit (Li) sól (Na) norma PN-ISO 9964-2/Ak:1997,
- c) oznaczenie metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni), PN-EN ISO 11885:2009,
- d) test fitotoksyczności zgodnie z normą ISO-11269-2:2001 [189] oraz przewodnikiem OECD/OCDE 208/2006 [190],
- e) analiza cyklu życia i śladu węglowego zgodnie z normą [191].

3. WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych UPS z ITPOK oraz wymywalność zanieczyszczeń. Następnie zbadano właściwości trwałościowe i jakościowe wytworzonych beleczek cementowych oraz sześciaków i walców betonowych z wykorzystaniem UPS z ITPOK. Wykonano analizę środowiskową oraz zbadano wpływ na rozwój organizmów roślinnych poprzez przeprowadzenie testu fitotoksyczności.

3.1. Analiza fizycznych i chemicznych właściwościowości oraz wymywalności zanieczyszczeń

W pierwszym etapie badań przeprowadzono analizę fizykochemiczną UPS z ITPOK. W Tab. 3.1 przedstawiono wyniki zbiorcze analizy fizykochemicznej odpadów z ITPOK. Odpady wtórne charakteryzują się zmiennością składu, co przedstawiono w stadium literatury, dlatego dla każdej partii odpadów należy przeprowadzić analizę właściwości fizykochemicznych. Pomimo heterogeniczności zauważa się podobne cechy w analizie jakościowej odpadów. Badania fizykochemiczne pozwalają na określenie ogólnego stanu chemicznego odpadów, w tym zawartości mikro- i makroelementów oraz innych parametrów, tj. wilgotność, czy gęstość nasypowa. Badania te są istotne ze względu na transport oraz ogólną wiedzę na temat odpadów. Jeżeli jest przewidziane dalsze postępowanie z odpadem, wiedza na temat zawartości poszczególnych pierwiastków pozwala na dobranie odpowiednich procesów oraz odczynników, np. stężenia substancji chemicznej, długości trwania procesu, temperatury, proporcji, etc.

W pierwszym etapie badań zauważono, że popiół denny ma kaloryczność na poziomie 2186,08 kJ/kg, co określa go jako palny. Ilość popiołu dennego jest stosunkowo niska (do kilku procent, w zależności od procesu spalania oraz odpadów komunalnych), dlatego można go zawrócić ponownie do komory spalania. Ilość węgla organicznego przewyższa normowe 3% pięciokrotnie, dlatego nie nadają się w formie surowej do mieszanki betonowej. Wizualnie zauważa się części niespalonego węgla w odpadzie.

Tab. 3.1. Analiza fizykochemiczna odpadów o kodach 19 01 12 (żużel), 19 01 07* (popiół lotny), 19 01 07* (popiół denny)

Parametr	Symbol	Jednostka	Żużel	Popiół lotny	Popiół denny
Wilgotność	M	%	8,65	1,45	1,51
Gęstość nasypowa	ρ	kg/m ³	1077,33	469,03	458,26
Kaloryczność	CV	kJ/kg	<100 (niepalne)	<100 (niepalne)	2186,08
Węgiel całkowity	TC	%	0,82	2,10	15,174
Węgiel organiczny	TOC	%	0,65	2,52	14,62
Azot	N	%	0,26	0,27	0,34
Azot amonowy	N _{NH4}	mg/kg	124,03	122,05	142,21
Ortofosforany (V)	P ₂ O ₅	%	1,05	0,18	0,19
Fosfor	P	%	0,45	0,08	0,09
Sód	Na	%	0,57	2,07	1,52
Potas	K	%	0,27	2,29	1,41
Lit	Li	%	0,008	0,02	0,018
Wapń	Ca	%	1,46	7,48	4,99
Bar	Ba	%	0,24	1,23	0,86
Chlor	Cl	%	0,12	0,89	0,64
Siarka	S	%	0,30	3,29	2,13

Żużel charakteryzuje się wysoką wilgotnością 8,65%, jednak dalsza opracowana procedura namaczania żużla przed jego wykorzystaniem w mieszance nie powoduje konieczności suszenia. Gęstość nasypowa żużla wynosi 1077kg/m³. Parametr ten jest badany ze względu na transport. Żużel jest odpadem niepalnym, o niskiej zawartości węgla całkowitego (0,82%) oraz węgla organicznego (0,65%). Węgiel nie stanowi problemu w wykorzystaniu żużla w budownictwie. Zbyt duża ilość węgla (powyżej 3%) może powodować obniżenie wytrzymałości betonu oraz nieestetyczne czarne plamki na powierzchni mieszanki, co będzie

dyskwalifikowało wykorzystanie betonu w strukturze zewnętrznej. Chlor również jest na stosunkowo niskim poziomie w porównaniu do pozostałych odpadów (0,12%). Chlor jest pierwiastkiem powodującym korozyjność zbrojenia. Siarka jest na poziomie 0,3%. Siarka powoduje korozyjność siarczanową, co jest destruktywne dla matrycy betonu i powoduje szybsze zużycie materiału oraz powoduje nieestetyczne wykwyty.

Popiół jest odpadem higroskopijnym o właściwościach pucolanowych. Gęstość nasypowa popiołu wynosi 469 kg/m³, praktycznie połowę mniej niż w przypadku żużla, natomiast w związku z klasyfikowaniem popiołu jako odpadu niebezpiecznego, wartość ta jest istotna ze względu na konieczność transportu specjalistycznymi beczkownikami. Wysoka zawartość chloru wskazuje, aby popiół nie był wykorzystywany w elementach ze zbrojeniem. Siarka również jest na wysokim poziomie, dlatego udział popiołu w mieszance musi być ograniczony. W dalszej części przedstawiono mieszanki, w której popiół lotny będzie stanowił około 5% dodatku typu II innego niż klinkier. Jest to związane z jego właściwościami, które mogą wpływać destruktywnie na beton oraz zawartością metali ciężkich, które mogą wyciekać do środowiska. W tabeli Tab. 3.2. Straty prażenia (LOI) w temperaturze 600°C, 815°C i 950°C przedstawiono straty prażenia w trzech temperaturach, natomiast w tabeli Tab. 3.3 przedstawiono klasyfikację betonów wg normy PN-EN 450-1:2012.

Tab. 3.2. Straty prażenia (LOI) w temperaturze 600°C, 815°C i 950°C

Parametr	Jednostka	Żużel	Popiół lotny	Popiół denny
LOI 600	%	2,44	0,69	0,05
LOI 815	%	2,56	5,03	2,90
LOI 950	%	3,71	6,42	3,26

Tab. 3.3. Straty prażenia klasyfikujące beton wg normy PN-EN 450-1:2012

Składnik		Zawartość składnika [%]
LOI	Kategoria A	$\leq 5,0$
	Kategoria B	$\leq 7,0$
	Kategoria C	$\leq 9,0$

W normie PN-EN 450-1:2012 określono maksymalne udziały strat prażenia dla betonu w temperaturze 950°C. Straty prażenia dla żużla w temperaturze 950°C wynoszą 3,7%. Żużel zaklasyfikowano do kategorii A. Popiół lotny zaklasyfikowano do kategorii B. Straty prażenia dla popiołu w temperaturze 950°C wynoszą 6,4%.

Metale ciężkie wpływają destruktywnie na środowisko. Są to pierwiastki szczególnie niebezpieczne dla człowieka (atakują wątrobę i nerki, a ich kumulację często stwierdza się z mózgu, kościach i mięśniach) i mogą kumulować się w roślinach, które są zjadane przez ludzi. W Tab. 3.4 przedstawiono zawartość metali ciężkich w badanych odpadach.

Największą zawartość manganu stwierdzono w popiele dennym, a najmniejszą w żużlu. Kadm w żużlu jest poniżej oznaczalności, a w popiele lotnym wynosi 98,81 ppm. Ołów w popiele (907,83 ppm) jest 9-krotnie wyższy niż w żużlu (176,47 ppm). Kobalt i chrom są na porównywalnym poziomie, gdzie ich zawartość jest nieznacznie wyższa w popiele lotnym. Jedynie miedź jest znacznie wyższa w żużlu niż w popiele. Ilość miedzi jest związana z waloryzacją żużla, im lepsza waloryzacja tym mniejsza zawartość miedzi.

Tab. 3.4. Zawartość metali ciężkich w odpadach

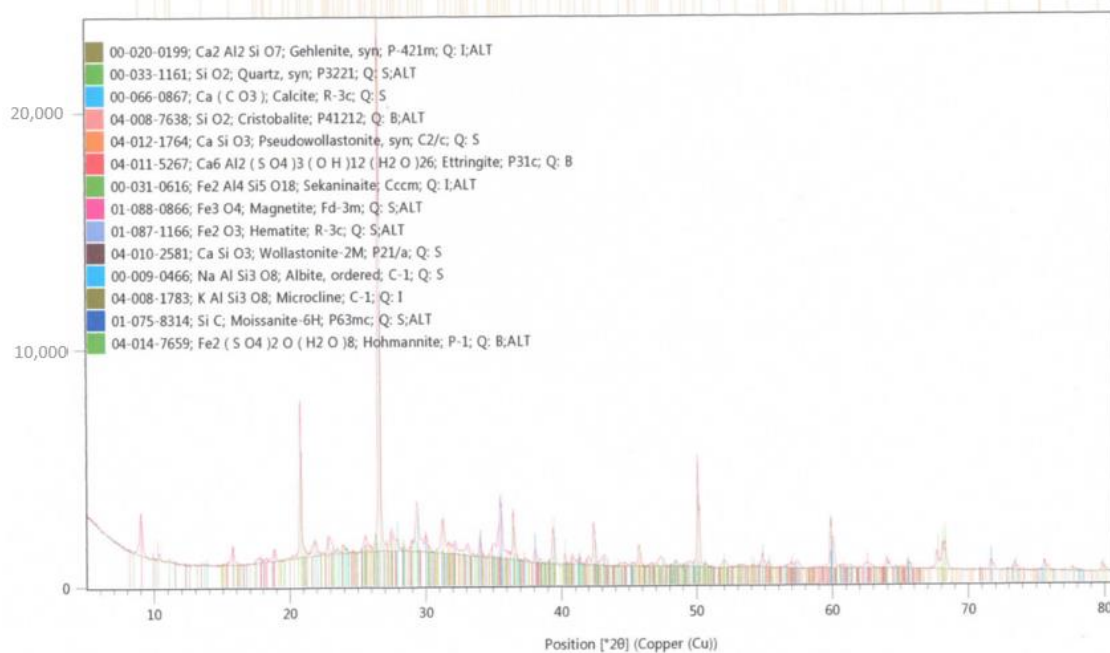
Parametr	Symbol	Jednostka	Żużel	Popiół lotny	Popiół denny
Mangan	Mn	ppm	403,04	787,1	1135
Kadm	Cd	ppm	*po	98,811	31,039
Nikiel	Ni	ppm	10,41	46,472	48,76
Ołów	Pb	ppm	176,47	907,83	289,29
Kobalt	Co	ppm	6,18	10,036	23,766
Chrom	Cr	ppm	49,32	80,13	113,3
Miedź	Cu	ppm	2484,1	404,82	378,61

*po – poniżej poziomu oznaczalności

Wykonano badanie rozpadu żelazowego żużla zgodnie z normą PN-78/B-06714/39. Oznaczenie polegało na zanurzeniu żużla w wodzie oraz sprawdzeniu po 7 dniach moczenia, czy żużel uległ rozpadowi. Jeżeli w żużlu zawartość żelaza przekraczałaby 3%, wówczas z tlenku żelaza i siarki utworzy się siarczek FeS. Przy kontakcie z wodą siarczek rozpadnie się, w związku z czym żużel ulegnie rozpadowi. Badanie nie wykazało rozpadu żużla.

Faza szklista zbudowana jest jak krystaliczna krzemionka, jednak jest substancją bezpostaciową (nie posiada uporządkowanej budowy wewnętrznej).

Faza amorficzna (szklista) - występuje jako odrębne elementy mikrostruktury lub znajduje się na granicy ziaren. Identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano wg normy PN-EN 13925-1:2007 oraz PN-EN 13925-2: 2004. Ilościowy skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano wg normy PN-EN 13925-1:2007 przedstawiono na Rys. 3.1.



Rys. 3.1. Badanie fazy szklistej żużla

Zawartość fazy szklistej w materiale budowlanym jest korzystną cechą, ale nie decydującą o dobrych właściwościach hydraulicznych. Zawartość fazy szklistej wpływa na aktywność hydrauliczną żużla. Żużel wielkopiecowy, który charakteryzuje się wysoką zawartością fazy szklistej stosuje się do wytwarzania cementów oraz betonów.

Analiza literaturowa wykazała, że granulowane żużle wielkopiecowe posiadające zawartość fazy szklistej 58 – 99% spełniają wymagania norm PN-EN 15167-1:2007.

Najlepszy wskaźnik aktywności hydraulicznej posiadał żużel wielkopiecowy o 97-99% fazy szklistej, przy współczynniku aktywności $(CaO+MgO)/SiO$ wynoszącym ok. 1.3 [192].

Faza amorficzna żużla wynosi około 71%, co nie jest wynikiem poniżej średniej zawartości fazy amorficznej granulowanego żużel wielkopiecowego. Kwarc stanowi około 13%. Zawartość wapnia wynosi 3,5%, a zawartość SiC (6H) 3%. Zawartość ettringitu wynosi 0,6%. Na podstawie zawartości fazy szklistej stwierdza się, że żużel posiada właściwości hydrauliczne.

Analiza sitowa to jedna z metod analizy granulometrycznej, która określa skład frakcyjny materiału. Analizę sitową wykonano przy użyciu zestawu sit o różnych średnicach oczek.

Analiza została wykonana metodą suchą. Analiza została wykonana zgodnie z normą PN-EN 933-1.

Analiza sitowa przeprowadzana jest w celu określenia uziarnienia frakcji. Czynniki wpływającymi na dobór uziarnienia jest: powierzchnia kruszywa, objętość względna zajmowana przez kruszywo, urabialność mieszanki i tendencje do segregacji. Analizę sitową przedstawiono w Tab. 3.5. Analiza sitowa żuźla Tab. 3.5.

Punkt piaskowy wynosi 51%. Frakcja nadsitowa (nadsitarno) wynosi 0,42% co potwierdza, że badana frakcja żuźla to 0-8 mm. Na podstawie analizy sitowej stwierdzono, że żużel może być stosowany jako zamiennik kruszywa. Natomiast należy mieć na uwadze, że ziarno piasku w kruszywie naturalnym jest okrągłe, natomiast żużel posiada większą powierzchnię właściwą [193].

Na podstawie analizy sitowej bazaltu (Tab. 3.6) dobrano resztę kruszywa (żuźla), które zostało wykorzystane w betonie. Dobór samej frakcji grubej (bazaltu) obniżył punkt piaskowy, dlatego, przy tworzeniu gotowego kruszywa do betonu z dodatkiem żuźla dodano odpowiednią ilość piasku. Niezbędne również było wykonanie prób badawczych betonu, ze względu na możliwość nieprzewidywalności w urabialności mieszanki w związku ze wcześniej wspomnianą inną powierzchnią właściwą ziarna żuźla [193]. W Tab. 3.7 i na Rys. 3.2 przedstawia się analizę sitową całego kruszywa.

Tab. 3.5. Analiza sitowa żużla

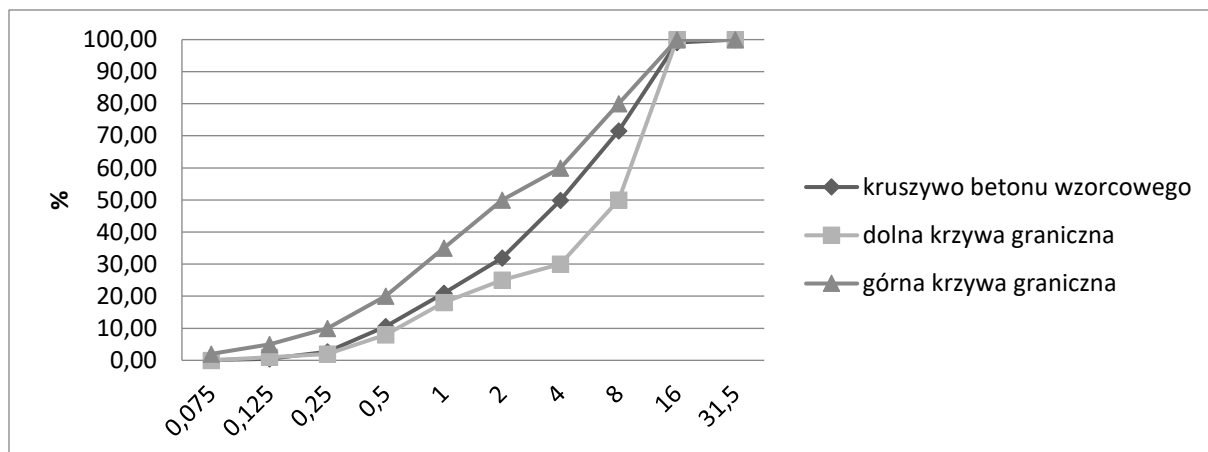
Fracja	Wielkość oczek sita [mm]	Fracja nadsitowa					Fracja podsitowa	
		I próba	II próba	III próba	średnia		Wielkość oczek [mm]	Suma [%]
					g	%		
0 - 0,063	0	0,8	1,4	1,9	1,37	0,05	0,063	0,05
0,063 - 0,125	0,063	13,5	23,4	23,8	20,2	0,67	0,125	0,72
0,125 - 0,25	0,125	91,2	115,3	116,3	107,6	3,59	0,25	4,31
0,25 - 0,5	0,25	389,4	348,1	406,0	381,2	12,71	0,5	17,01
0,5 - 1	0,5	607,1	409,4	497,7	504,7	16,82	1	33,84
1 - 2	1	571,3	479,1	551,4	533,9 3	17,80	2	51,6344 4
2 - 4	2	764,4	888,0	823,1	825,2	27,51	4	79,14
4 - 8	4	547,9	722,2	569,9	613,3	20,44	8	99,58
8 - 16	8	14,4	13,1	9,9	12,5	0,42	16	100,00
16 - 32	16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	32	100,00
Suma		3000,0	3000,0	3000,0	3000,0 0	100,0 0		

Tab. 3.6. Analiza sitowa bazaltu frakcji 2-8 mm

Analiza sitowa BAZALTU (2-8 mm)								
Fracja	Otwór sita [mm]	Pozostaje na sicie					Przechodzi przez sito	
		I Próba	II Próba	III Próba	Średnio		Otwór sita [mm]	Suma [%]
					g	%		
0 - 0,063	0	2,0	1,6	1,4	1,67	0,06	0,063	0,06
0,063 - 0,125	0,063	1,3	1,5	0,5	1,1	0,04	0,125	0,09
0,125 - 0,25	0,125	1,6	0,6	0,6	0,9	0,03	0,25	0,12
0,25 - 0,5	0,25	2,0	1,0	0,4	1,1	0,04	0,5	0,16
0,5 - 1	0,5	4,2	1,5	1,9	2,5	0,08	1	0,25
1 - 2	1	19,2	13,2	16,6	16,3	0,54	2	0,79
2 - 4	2	340,5	326,1	379,7	348,8	11,63	4	12,42
4 - 8	4	2435,2	2325,2	2350,7	2370,4	79,01	8	91,43
8 - 16	8	194,0	329,3	248,2	257,2	8,57	16	100,00
16 - 32	16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	32	100,00
Razem		3000,0	3000,0	3000,0	3000,0	100,00		

Tab. 3.7. Analiza sitowa całego kruszywa

Analiza sitowa całego kruszywa								
Fracja	Otwór sita [mm]	Pozostaje na sicie					Przechodzi przez sito	
		I Próbka	II Próbka	III Próbka	Średnio		Otwór sita [mm]	Suma [%]
					g	%		
0 - 0,063	0	3,4	3,7	5,6	4,26	0,07	0,063	0,07
0,063 - 0,125	0,063	19,8	32,3	32,7	28,3	0,43	0,125	0,50
0,125 - 0,25	0,125	121,9	154,6	156,0	144,2	2,22	0,25	2,72
0,25 - 0,5	0,25	519,5	464,3	541,4	508,4	7,82	0,5	10,54
0,5 - 1	0,5	810,2	546,4	663,9	673,5	10,36	1	20,90
1 - 2	1	764,9	641,0	738,0	714,6	10,99	2	31,90
2 - 4	2	1086,8	1254,8	1173,5	1171,7	18,03	4	49,92
4 - 8	4	1304,5	1565,7	1348,0	1406,0	21,63	8	71,55
8 - 16	8	1793,5	1800,4	1786,0	1793,3	27,59	16	99,14
16 - 32	16	75,5	36,9	54,9	55,8	0,86	32	100,00
Razem		6500,0	6500,0	6500,0	6500,0	100,00		



Rys. 3.2. Krzywa przesiewu

Krzywa przesiewu znajduje się pomiędzy górną i dolną krzywą graniczną, co oznaczać będzie prawidłowy rozkład ziaren w betonie.

Podczas analizy TG rejestruje się zmiany masy badanego materiału podczas jego ogrzewania. Analiza zapisywana jest krzywą TG, według wzoru (14):

$$\Delta m = f(t) = f(T) \quad (14)$$

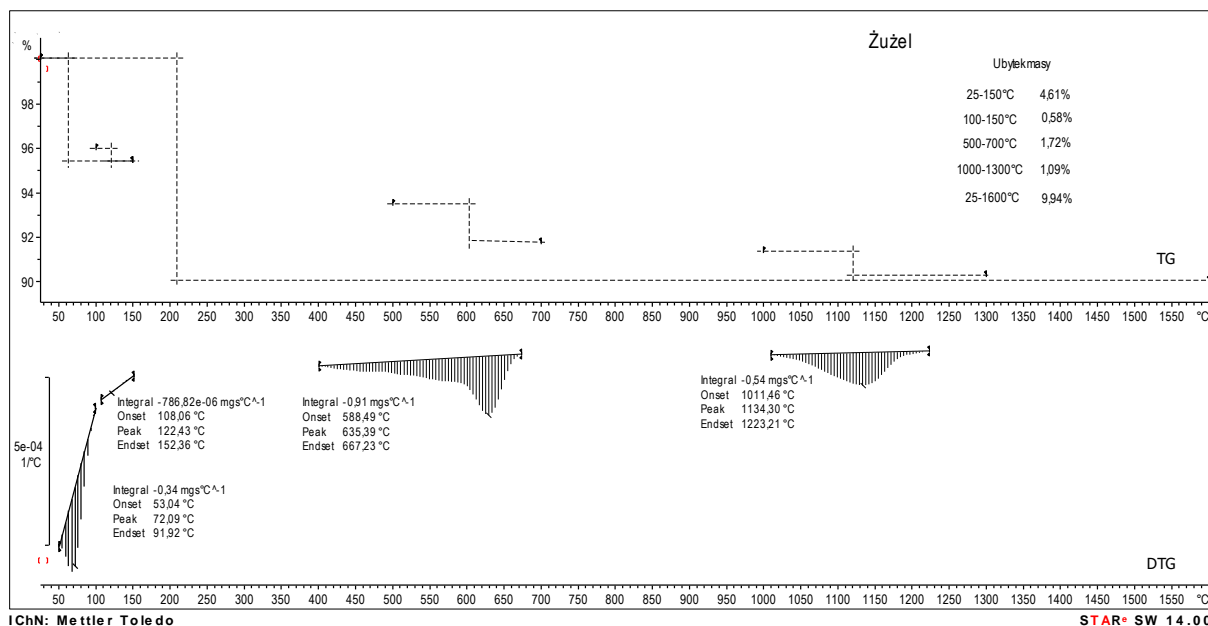
Różniczkowa krzywa termogravimetryczna (DTG) uzyskiwana jest poprzez rejestrację szybkości zmiany masy (dm/dt), według wzoru (15):

$$dm/dt = f(t) = f(T) \quad (15)$$

Analizę DTG wykonano w zakresie temperatur 25 – 1600 °C w atmosferze powietrza. Oznaczono ubytki masy dla analizowanych próbek oraz wyznaczono *onset*, *endset* i *peak* na krzywej DTG [194]. W Tab. 3.8 i na Rys. 1.1 przedstawiono wyniki analizy DTG dla żużla.

Tab. 3.8. Analiza DTG żużla

Zakres temperatury	<i>Onset</i> [°C]	<i>Peak</i> [°C]	<i>Endset</i> [°C]	Ubytek masy [%]
25-1500C	53,0	72,1	91,9	4,61
100-150°C	108,1	122,43	152,4	0,58
500-7000C	588,49	635,4	667,2	1,72
1000-1300°C	1011,5	1134,3	1223,2	1,09



Rys. 3.3. Analiza termiczna żużla

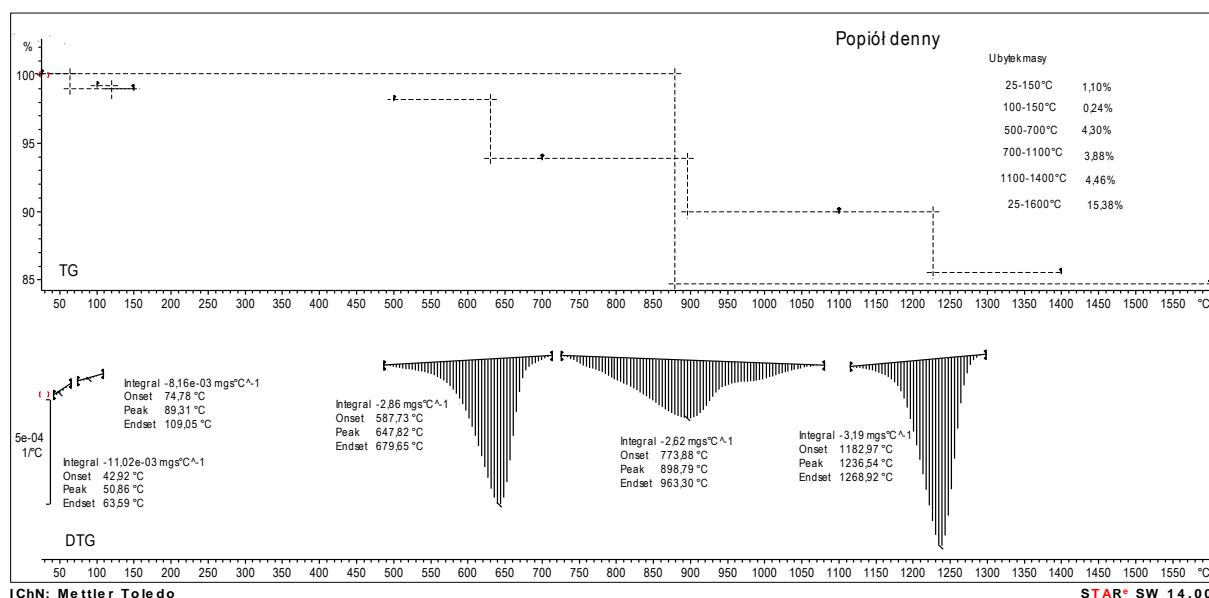
Zaobserwowano dwa niewielkie piki związane z ubytkiem masy próbki. Ubytek masy w zakresie temperatur 25-150°C wynosi 4,61%. Przypisuje się go odparowaniu wody i lotnych rozpuszczalników organicznych. Drugi efekt termiczny jest w zakresie 500-700°C, z maksimum piku w temperaturze 635,4°C, opowiada prawdopodobnie rozkładowi termicznemu substancji organicznych. Ubytek masy w tym zakresie wynosi 1,72%, co świadczy o niewielkiej ilości materii organicznej w badanej próbce. Ostatni efekt energetyczny obserwowany w zakresie temperatur 1000 - 1300°C wynika z rozkładu związków krzemu lub fosforu. Ubytek masy w tym zakresie temperatur wynosi 1,1%, natomiast całkowity ubytek masy dla badanej próbki (25-1600°C) wynosi 9,9%.

Analiza termiczna próbki popiołu dennego wykazała niewielką ilość wody (w postaci wilgoci i wody hydratacyjnej) i lotnych substancji organicznych w zakresie temperatur 25-150°, ubytek masy w tym zakresie wynosi 1,1%. Następny efekt występujący w zakresie temperatur 500-700°C, z maksimum piku w 647,8°C i ubytkiem masy 4,3%, odpowiada prawdopodobnie rozkładowi termicznemu substancji organicznych. Trzeci efekt termiczny w zakresie temperatur 700-1100°C, z ubytkiem masy 3,9%, wynika prawdopodobnie z rozkładu substancji nieorganicznych, w tym głównie CaCO₃. Ostatni ubytek masy wynoszący 4,46% w zakresie temperatur 1100-1400°C wynika prawdopodobnie z rozkładu soli magnezu (np. MgSO₄) lub związków krzemu i fosforu. Natomiast całkowity ubytek masy dla badanej

próbki wynosi 15,4%. Wyniki analizy termicznej dla próbki popiołu dennego zestawiono w Tab. 3.9 i na Rys. 1.1.

Tab. 3.9. Zestawienie wyników analizy termicznej dla próbki popiołu dennego

Zakres temperatur	Onset [°C]	Peak [°C]	Endset [°C]	Ubytek masy [%]
25-150°C	42,9	50,9	63,6	1,10
100-150°C	74,8	89,3	109,0	0,24
500-700°C	587,7	647,8	679,6	4,30
700-1100°C	773,9	898,8	963,3	3,88
1100-1400°C	1182,9	1236,5	1268,9	4,46



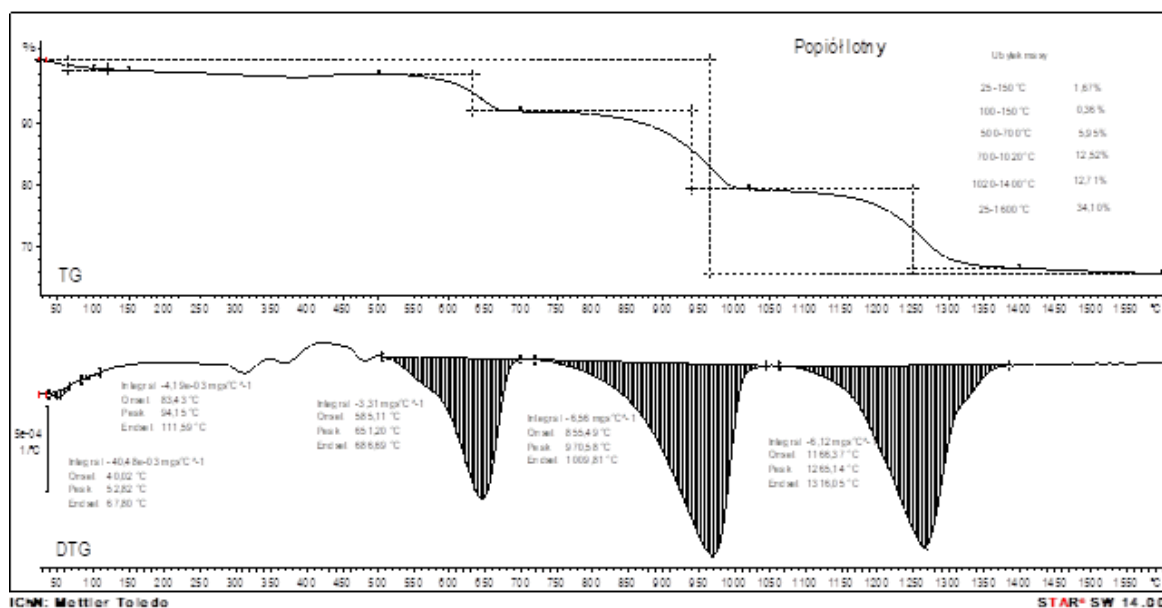
Rys. 3.4. Zestawienie wyników analizy termicznej dla próbki popiołu dennego

Dla próbki popiołu lotnego zarejestrowano cztery efekty związane z ubytkiem masy badanej próbki. Pierwszy efekt w zakresie temperatur 25-150°C, z niewielkim ubytkiem masy wynoszącym 1,7%, należy przypisać odparowaniu wilgoci, wody hydratacyjnej i substancji lotnych. Drugi efekt w zakresie temperatur 500-700°C, z maksimum piku w 651,2°C i ubytkiem masy 5,9%, odpowiada prawdopodobnie rozkładowi termicznemu pozostałości substancji organicznej. Trzeci efekt termiczny w zakresie temperatur 700-1020°C, odpowiada prawdopodobnie rozkładowi termicznemu substancji nieorganicznych: CaCO₃. Ubytek masy w tym zakresie jest znaczący i wynosi 12,5%. Ostatni efekt zarejestrowano w zakresie 1020-

1400°C, z również znaczącym ubytkiem masy wynoszącym 12,7%, wynika prawdopodobnie z rozkładu soli magnezu (np. MgSO₄) lub związków krzemu i fosforu. Całkowity ubytek masy dla badanej próbki popiołu lotnego wynosi 34,1%. Wyniki analizy termicznej zestawiono w Tab. 3.10 i na Rys. 3.5.

Tab. 3.10. Analiza termiczna próbki popiołu lotnego

Zakres temperatur	Onset [°C]	Peak [°C]	Endset [°C]	Ubytek masy [%]
25-150°C	40,0	52,8	67,8	1,67
100-150°C	83,4	94,1	11,6	0,36
500-700°C	585,1	651,2	686,7	5,95
700-1020°C	855,5	970,6	1009,8	12,52
1020-1400°C	1166,4	1265,1	1316,05	12,71



Rys. 3.5. Analiza termiczna próbki popiołu lotnego

Na podstawie badań TG/DTG potwierdzono, że popiół lotny oraz żużel mają potencjał do zastosowania w betonie, natomiast popiół denny jest odpadem palnym i powinien zostać zawrócony do ponownego spalania.

Celem analizy mikroskopem skaningowym jest zbadanie i analiza morfologii przełomów oraz struktury wraz z określeniem składu chemicznego w mikroobszarach materiałów wytworzonych z betonu o zwiększonej szczelności z dodatkami pochodzącymi z odpadów

wtórnych. Wykorzystując metody badawcze mikroskopii elektronowej SEM i analizy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDX, należy ustalić jego strukturę wraz z analizą składu chemicznego w wybranych mikroobszarach badanych elementów.

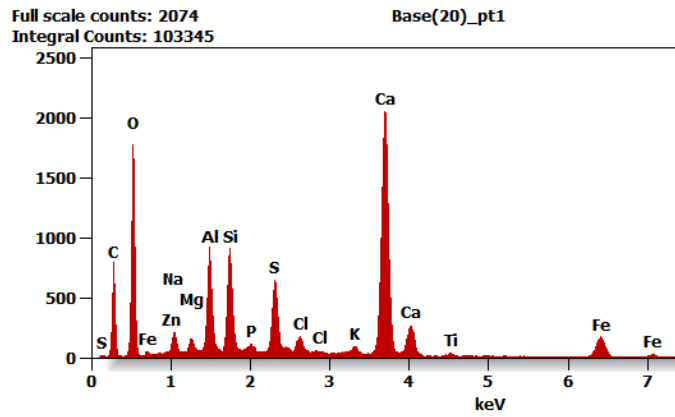
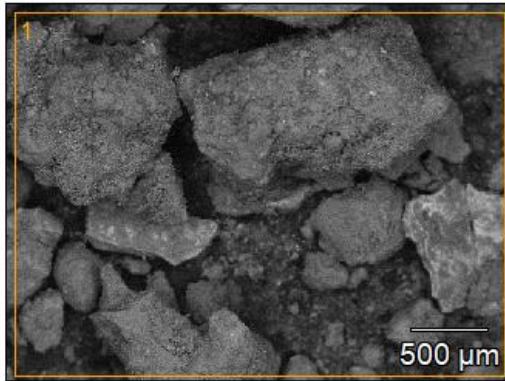
Zakres pracy obejmował przygotowanie próbek do badań tj. wstępną analizę obszarów do pobrania próbek w celu przygotowania przełomów metalograficznych oraz naniesienie warstwy przewodzącej ze stopu Au/Pd w celu obserwacji w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym HRSEM. Następnie wykonano badania i analizy struktury próbek w skaningowym mikroskopie elektronowym z wykorzystaniem detektorów SE i BSE oraz analizy składu chemicznego w mikroobszarach z wykorzystaniem detektora energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.

Badania i analizy strukturalne wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Zeiss Supra 35, wyposażonego w detektor EDX UltraDry firmy Thermo Scientific™ z oprogramowaniem Pathfinder. Wykonano badania próbek bez warstwy przewodzącej oraz z naniesioną przewodzącą warstwą ze stopu Au/Pd z wykorzystaniem napyłarki SCD 050 firmy BAL-TEC (parametry napyłania: natężenie prądu 40mA, napięcie 440V, czas napyłania 120). Analizę jakościową i ilościową składu chemicznego w mikroobszarach badanych próbek przeprowadzono z wykorzystaniem detekcji EDS – energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem detekcji punktowej. Badania struktury próbek litych i proszkowych wykonano z wykorzystaniem detektorów SE (elektronów wtórnych) i QBSD (elektronów wstecznie rozproszonych). Obserwacje prowadzono przy napięciu przyspieszającym 10-20 kV oraz w zakresie powiększeń od 72x do 30 000x.

Analizy SEM i EDS wykonano dla próbek popiołu i żużla (w tej części badań oraz prób z popiołem lotnym i żużłem w kolejnej części badań). W niektórych próbkach widoczny jest węgiel pochodzący z węglowej taśmy klejącej.

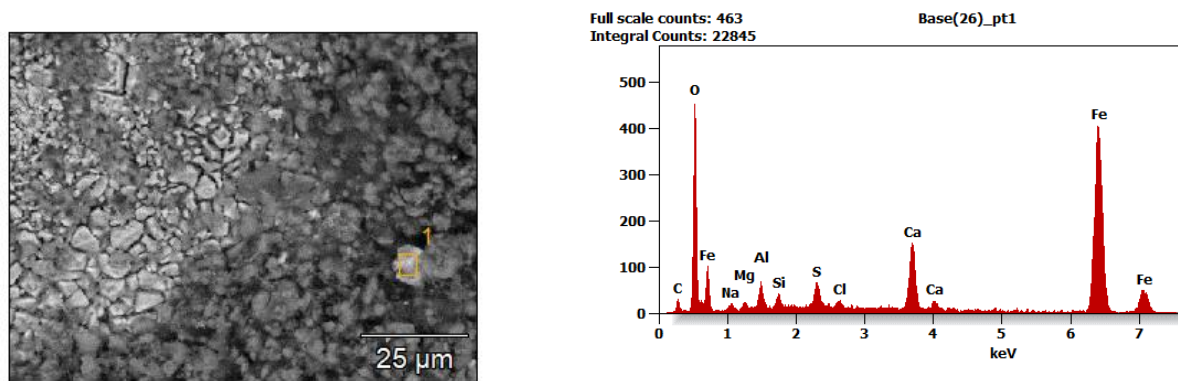
Na rysunku 28 przedstawia się ogólny widok obrazu SEM i analizę EDS całego obszaru próby żużla. Dzięki tej analizie można określić ogólny skład odpadów, który można porównać np. z analizą chemiczną. W próbce zauważono głównie wapno, krzem, aluminium, magnez, cynk, sód, bar, żelazo i węgiel, co przedstawiono na (Rys. 3.6,Rys. 3.7,Rys. 3.8,Rys. 3.9,Rys. 3.10). Na rysunku 32 przedstawia się zawartość siarki, która wpływa na korozję siarczanową

odpowiedzialną za niszczenie betonu, jednak w całościowej ocenie żużla siarka nie pojawia się często.



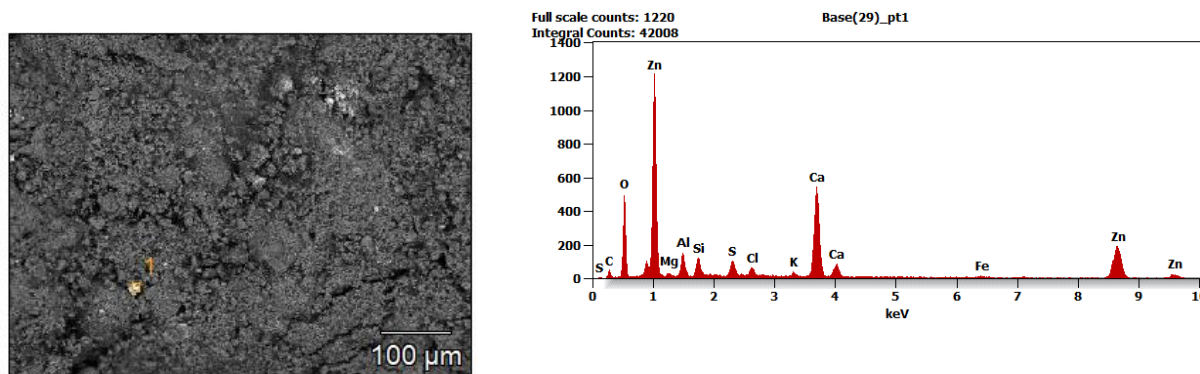
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<i>Atom, %</i>	1.0	54.5	1.5	0.6	3.4	3.5	0.3	2.3	0.5	0.3	9.9	0.2	1.8	0.2

Rys. 3.6. Ogólny obraz SEM i analiza EDS dla próbki żużla. EDS obejmuje cały widoczny obszar



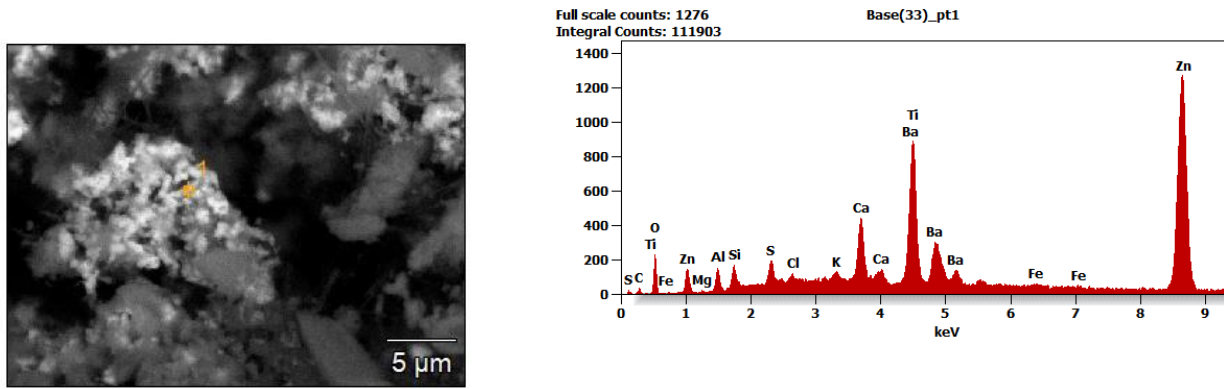
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Atom %	6.5	49.4	2.2	1.1	2.4	1.0	1.7	0.4	5.1	30.1

Rys. 3.7. Zawartość żelaza w próbce żużla na obrazie SEM



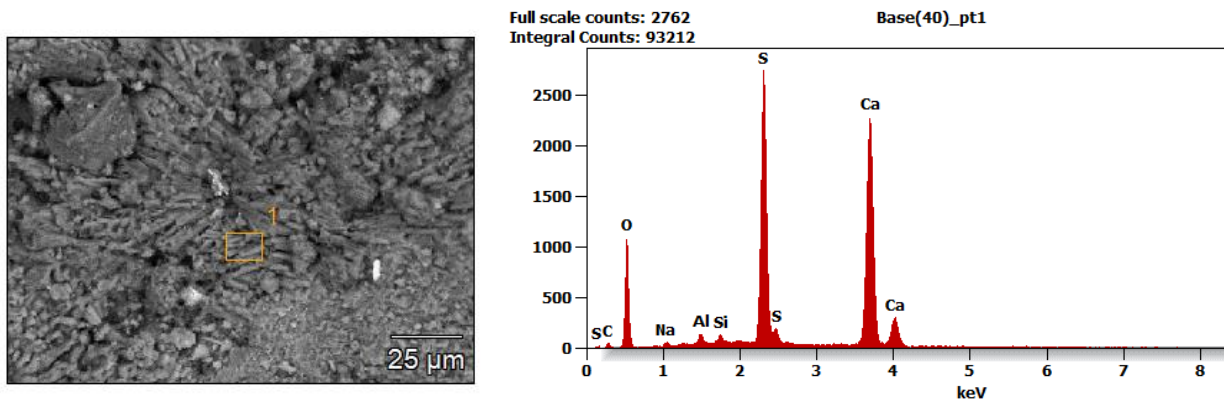
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
Atom, %	7.8	53.4	0.4	3.8	2.7	1.8	0.8	0.3	11.0	0.5	17.5

Rys. 3.8. Zawartość cynku w próbce żużla na obrazie SEM



	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ba</i>
<i>Atom, %</i>	3.2	10.9	0.2	2.8	2.4	1.7	0.4	0.5	4.2	5.9	0.4	60.5	6.7

Rys. 3.9. Obraz SEM - zawartość zabrudzeń – spiek żużla, w którego skład wchodzi głównie bar i cynk

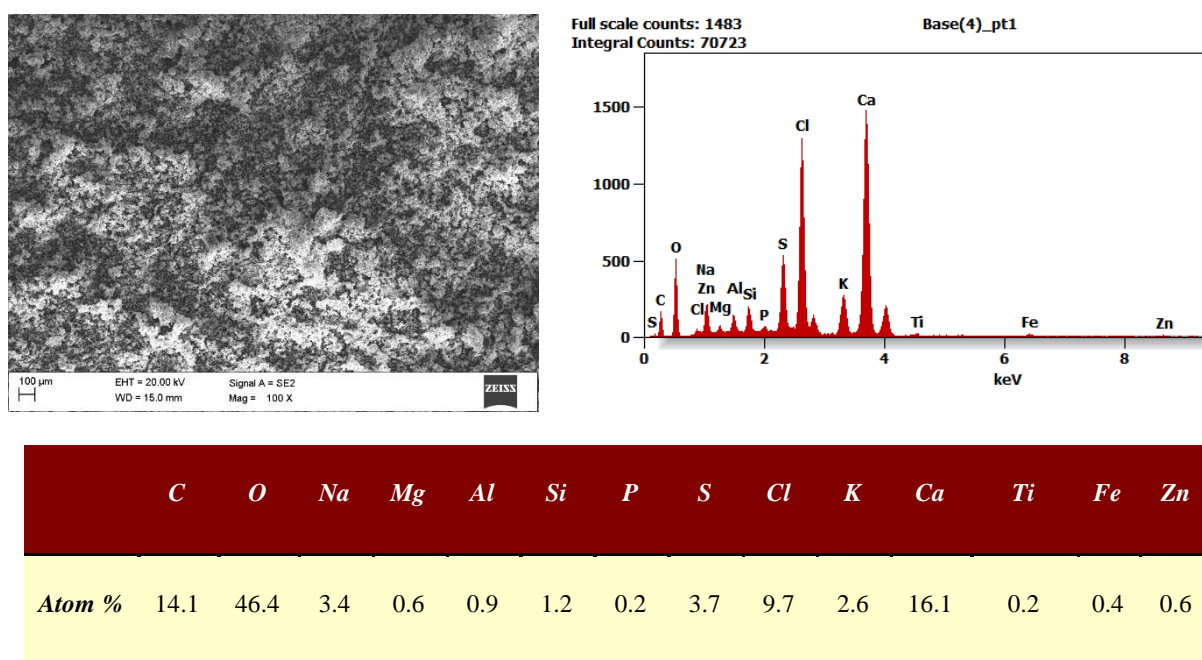


	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>
<i>Atom, %</i>	3.4	64.7	0.4	0.6	0.5	13.8	16.6

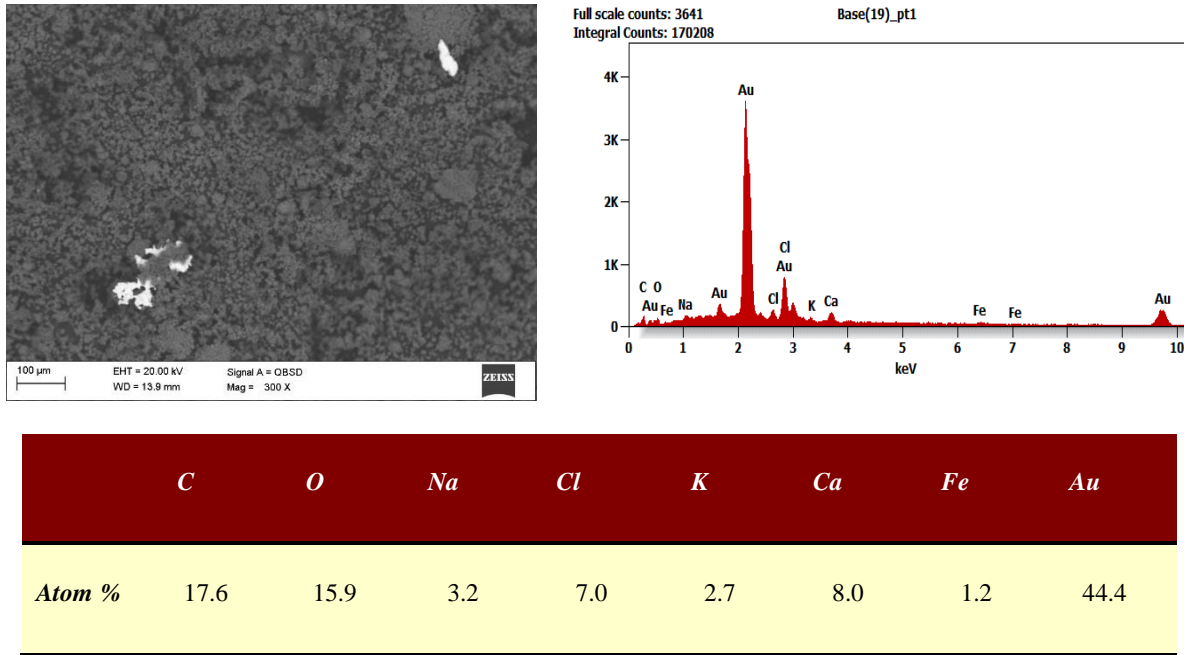
Rys. 3.10. Zawartość siarki w próbce żużla na obrazie SEM

Na Rys. 3.11 przedstawia się widok ogólny obrazu SEM i analizę EDS całego obszaru widocznego dla próby popiołu lotnego. Większość próbki składa się z wapnia. Występują

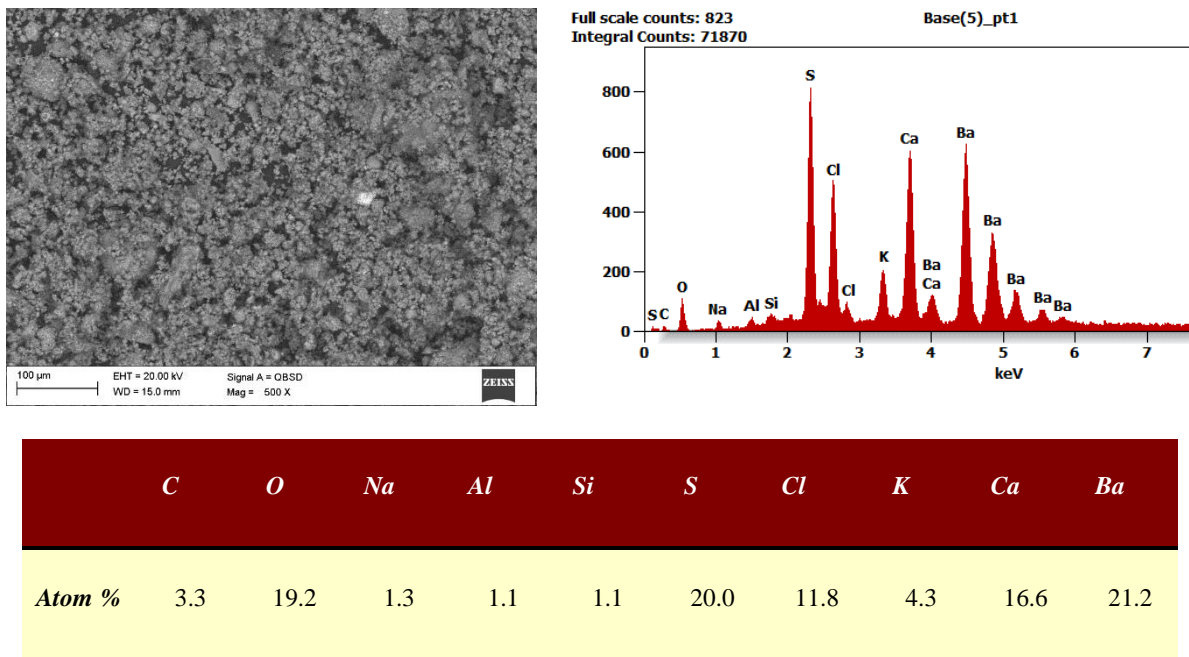
również bardzo duże ilości chlorków i siarki, które stanowią zagrożenie dla samego betonu i zbrojenia w betonie ze względu na zwiększoną możliwość korozji stali. Obecne są również niektóre pierwiastki, takie jak aluminium, magnez i krzemionka, powszechnie występujące w cementach. Występują również znaczne ilości alkaliów w postaci sodu i potasu. Na widmie EDS widoczne są ślady metali ciężkich, takich jak tytan, cynk i żelazo. Na Rys. 3.12, Rys. 3.13, Rys. 3.14 przedstawiono analizę EDS w określonych punktach próbki, aby pokazać niektóre pierwiastki w zbyt małej ilości, aby były widoczne na widoku ogólnym, takie jak bar i złoto, oraz uwypuklić inne pierwiastki (cynk, żelazo, tytan itp.). Węgiel pochodzący z filtra węglowego użytego w procesie oczyszczania jest również widoczny na Rys. 3.15.



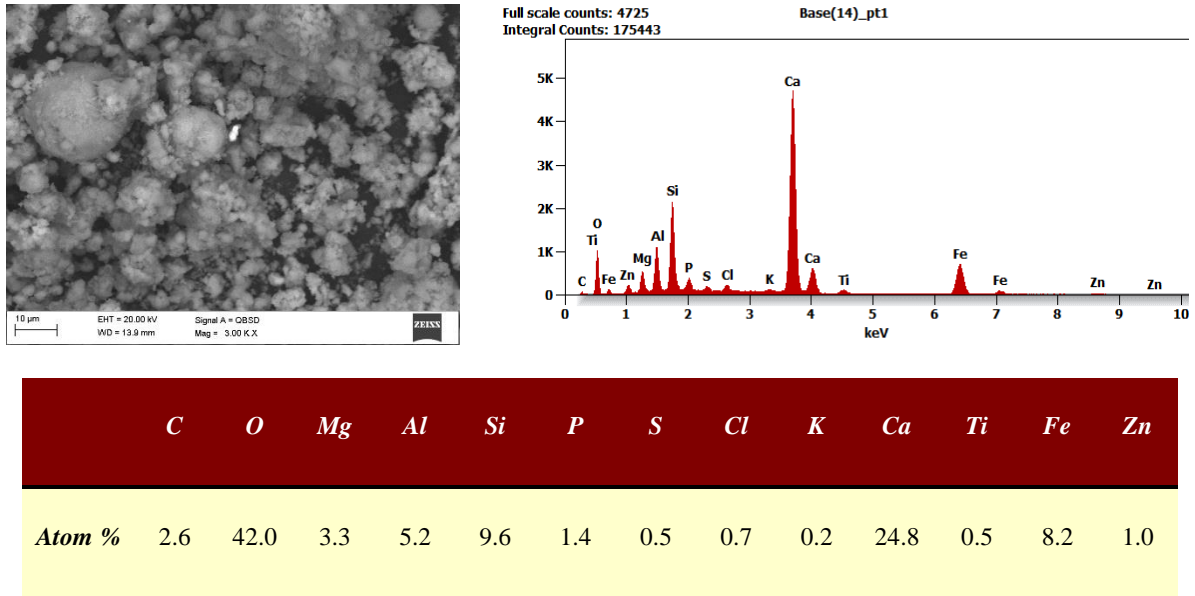
Rys. 3.11. Ogólny obraz SEM i analiza EDS dla próbki popiołu lotnego. EDS obejmuje cały widoczny obszar



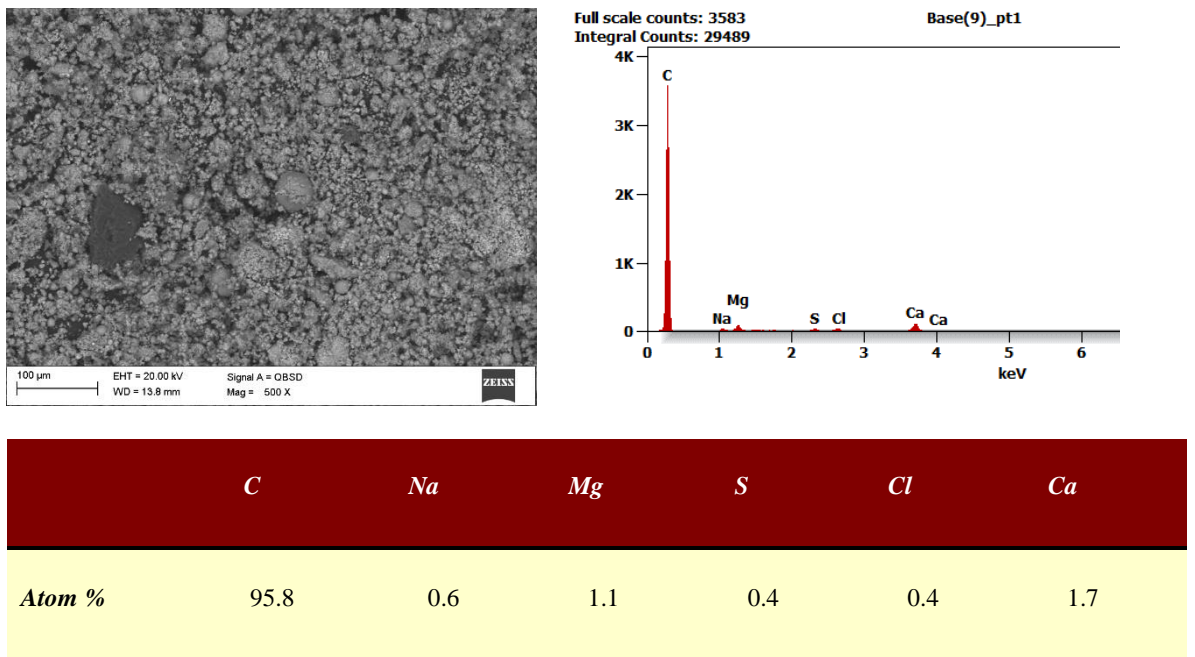
Rys. 3.12. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność złota w próbce



Rys. 3.13. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność baru, siarki, chloru i potasu w próbce



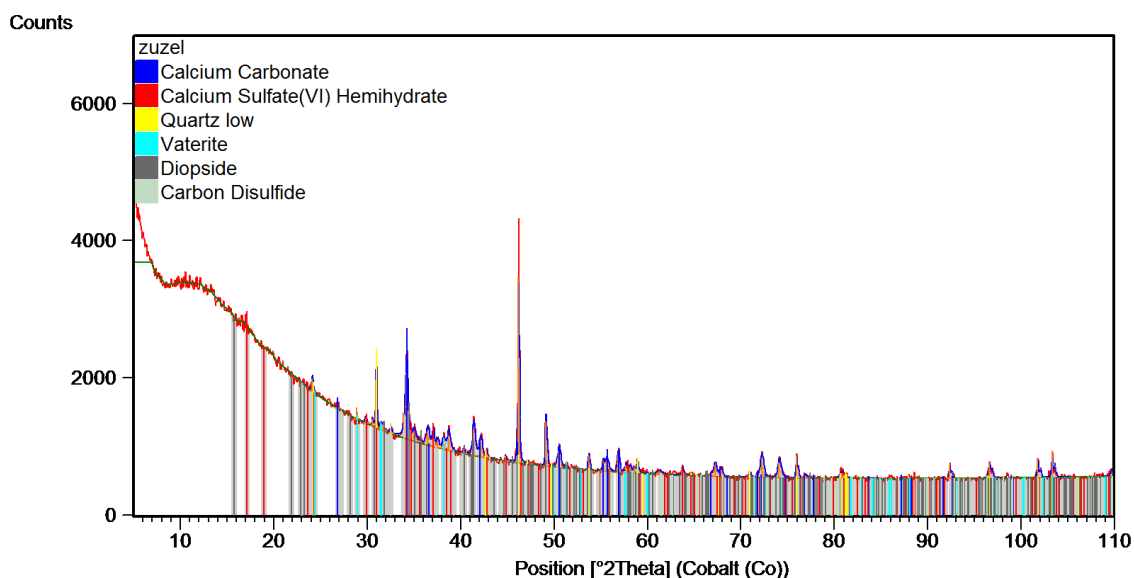
Rys. 3.14. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność cynku, tytanu, żelaza w próbce



Rys. 3.15. Obraz SEM i analiza EDS popiołu lotnego. Obecność węgla z filtra węglowego w próbce

Badania składu fazowego próbki popiołu wykonano w dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert PRO MPD firmy Panalytical, wyposażonym w lampę rentgenowską o anodzie kobaltowej ($\lambda K\alpha = 0.179$ nm) oraz detektor PIXcel 3D. Dyfraktogramy zarejestrowano w geometrii Bragg-Brentano w zakresie kątów 5-110o 2Theta z krokiem 0,05o oraz czasem zliczania na krok 200s. Rentgenowską jakościową analizę fazową wykonano przy wykorzystaniu oprogramowania HighScore Plus (v. 3.0e) oraz dedykowanej bazy danych nieorganicznych struktur krystalicznych PAN-ICSD.

Na dyfraktogramie rentgenowskim próbki żużla w zakresie niskich kątów 2θ zaznacza się bardzo wyraźne podniesienie tła, będące efektem obecności substancji amorficznej w badanym preparacie. Zarejestrowano również linie dyfrakcyjne od faz krystalicznych: Węglan wapnia, Siarczan (VI) wapnia (półwodzian), Kwarc, Vateryt, Diopsyd oraz Dwusiarczek węgla. Możliwe jest również występowanie innych faz, których udział ilościowy jest niższy niż próg detekcji metody. Zarejestrowane na dyfraktogramie linie dyfrakcyjne od faz krystalicznych, ze względu na wysoką zawartość substancji amorficznej, charakteryzują się niską intensywnością w odniesieniu do poziomu tła. Parametry zidentyfikowanych faz zestawiono w Tab. 3.11. Dyfraktogram rentgenowski dla żużla przedstawiono na Rys. 3.16.

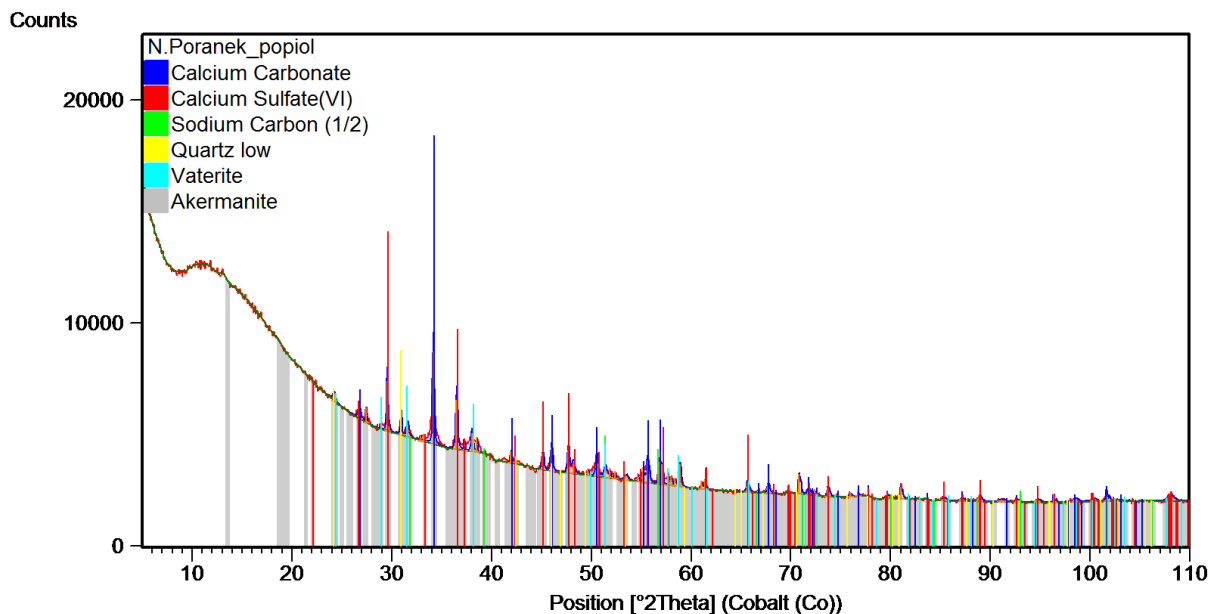


Rys. 3.16. Dyfraktogram rentgenowski próbki żużla.

Tab. 3.11. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki żużla

Nazwa	Kod referencyjny	Formuła chemiczna	Kryształ	Grupa	Nr grupy
Węglan wapnia	98-042-3567	$C_1Ca_1O_3$	Hexagonal	R -3 c	167
Półwodny siarczan(VI) wapnia	98-015-9701	$H_1Ca_1O_{4.5}S_1$	Hexagonal	P 31	144
Kwarc niski	98-009-3093	O_2Si_1	Hexagonal	P 31 2 1	152
Wateryt	98-018-1959	$C_1Ca_1O_3$	Orthorhombic	A m a 2	40
Diopsyd	98-001-0223	$Ca_1Mg_1O_6Si_2$	Monoclinic	C 1 2/c 1	15
Dwusiarczek węgla	98-001-5672	C_1S_2	Orthorhombic	C m c a	64

Na dyfraktogramie rentgenowskim próbki zaprawy zawierającej popiół lotny (Rys. 3.17) w zakresie małych kątów 2θ widać bardzo wyraźne podniesienie tła, co jest wynikiem obecności fazy amorficznej w badanej próbce. Parametry zidentyfikowanych faz zestawiono w Tab. 3.12. Zarejestrowano również linie dyfrakcyjne z faz krystalicznych, takich jak: węglan wapnia, siarczan(VI) wapnia, kwarc, wateryt, akermanit i NaC_2 . Możliwe, że istnieją inne fazy, których udział ilościowy jest niższy niż próg wykrywalności metody. Linie dyfrakcyjne zarejestrowane na dyfraktogramie z faz krystalicznych, ze względu na dużą zawartość substancji amorficznej, charakteryzują się małą intensywnością. Widoczna jest znaczna ilość węgla osadzonego w kilku związkach chemicznych, który pochodzi z filtrów węglowych stosowanych do oczyszczania popiołu podczas procesu technologicznego.



Rys. 3.17. Badanie XRD dla popiołu lotnego

Tab. 3.12. Fazy zidentyfikowane za pomocą analizy XRD dla popiołu lotnego

Nazwa	Kod referencyjny	Formuła chemiczna	Kryształ	Grupa	Nr grupy
Węglan wapnia	98-042-3567	$C_1Ca_1O_3$	Hexagonal	R -3 c	167
Siarczan Wapnia(VI)	98-006-8592	$Ca_1O_4S_1$	Orthorhombic	C m c m	63
Węgiel sodowy (1/2)	98-018-6177	C_2Na_1	Cubic	P 41 3 2	213
Kwarc niski	98-008-9279	O_2Si_1	Hexagonal	P 31 2 1	152
Wateryt	98-013-0016	$C_{0.67}Ca_{0.67}O_{2.01}$	Hexagonal	P 63/m m c	194
Akermanit	98-016-3287	$Ca_2Mg_1O_7Si_2$	Monoclinic	P 1 21/c 1	14

W kolejnym etapie badań zmierzono wymywalność zanieczyszczeń z odpadów oraz wybrane właściwości wyciągu wodnego z odpadów. Pod kątem środowiskowym, wymywalność jest znaczącym czynnikiem klasyfikującym możliwość przeznaczenia odpadów oraz określa ich toksyczność. Wymywalność i ocena pH pozwala również określić wpływ mieszanek

betonową. Zbyt duże zakwaszenie mieszanki może wpływać destruktywnie na hydratację cementu, co przełoży się na wytrzymałość betonu.

W Tab. 3.13 przedstawiono wybrane właściwości wyciągu wodnego z odpadów. Wyciąg wodny z odpadów sporządzono poprzez wytrząsanie w wodzie destylowanej odpady przez 24 godziny w proporcjach 1:10. Wyciąg wodny sporządza się, w celu oznaczenia zanieczyszczeń, które wymywają się do środowiska

Tab. 3.13. Właściwości wyciągu wodnego z odpadów

Parameter	Symbol	Jednostka	żużel	popiół lotny	popiół denny
pH	pH	-	8,92	12,09	12,1
Total hardness	Th	mg/dm ³	205,18	13499	18338
General alkalinity	Ga	mval/dm ³	45,1	35,15	41,23
Mineral alkalinity	Ma	mval/dm ³	Lack	31,12	38,44
Magnesium content	Mg	mg/dm ³	po*	9870	8265

*poniżej poziomu oznaczalności

pH najbardziej zbliżone do cementu ma popiół lotny. Struktura i właściwości potwierdzają słuszność wykorzystania go dodatku innego niż klinkier. Popiół również ma zasadowe pH na poziomie 8,92, co nie przekłada się na negatywne oddziaływanie na pH mieszanki. W Tab. 3.14 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne wyciągu wodnego, natomiast w Tab. 3.15 przedstawia się metale ciężkie które zostały wymyte z UPS z ITPOK.

Tab. 3.14 Właściwości fizykochemiczne wyciągów wodnych z odpadów

Parametr	Symbol	Jednostka	Żużel	Popiół lotny	Popiół denny	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń *	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń **
Chlorki	Cl ⁻	g/dm ³	0,35	15,08	2,28	-	-
Chlorki	Cl ⁻	mg/dm ³	345,6	150,8	228	1000	800
Siarczany	SO ₄ ⁻	mg/dm ³	110	78,99	896,15	500	1000
Ortoforforany	P ₂ O ₅	mg/dm ³	0,11	0,18	0,20	-	-
Fosfor	P	mg/dm ³	0,05	0,08	0,09	3	-
Sód	Na	mg/dm ³	198,8	402,4	971	800	-
Potas	K	mg/dm ³	60,6	484	1074,4	80	-
Lit	Li	mg/dm ³	0,2	1,8	3	-	-
Wapń	Ca	mg/dm ³	103,6	572,8	1015,4	-	-
Bar	Ba	mg/dm ³	33,8	240	424,2	2	20
Suma chlorków i siarczanów	TDS	mg/dm ³	455,6	229,79	1124,15	-	-

* Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800)

** Graniczne wartości wymywania określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2015 poz. 1277)

Tab. 3.15. Wymywalność metali ciężkich z UPS z ITPOK

Parametr	Symbol	Jednostka	Żużel	Popiół lotny	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń *	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń **		
						A	B	C
Miedź	Cu	ug/ml	0,02	5,65	0,5	2	50	100
Cynk	Zn	ug/ml	0,01	14,65	4	4	50	200
Ołów	Pb	ug/ml	0,092	9,98	0,5	0,5	10	70
Kadm	Cd	ug/ml	0,012	0,33	0,4	0,04	1	5
Mangan	Mn	ug/ml	0,020	0,45	-	-	-	-
Chrom	Cr	ug/ml	0,13	0,38	0,5	0,5	10	70
Kobalt	Co	ug/ml	0,05	0,13	-	-	-	-
Nikiel	Ni	ug/ml	0,01	0,01	0,5	0,4	10	40
Żelazo	Fe	ug/ml	0,02	0,02	10	-	-	-

* Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800) [195]

** Graniczne wartości wymywania określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2015 poz. 1277) A – składowisko odpadów obojętnych, B – innych niż obojętne i niebezpieczne, C – niebezpieczne.[59]

Wymywalność baru przekroczona jest w przypadku wszystkich badanych odpadów dla obu rozporządzeń (Dz.U. 2014 poz. 1800 oraz Dz. U. 2015 poz. 1277). Wymywalność popiołu lotnego wskazuje na przekroczenie miedzi, cynku i ołowiu dla rozporządzenia Ministra Środowiska (Dz.U. 2014 poz. 1800) oraz przekroczenie dopuszczalnych wymywalności miedzi, cynku, ołowiu i kadmu dla składowisk odpadów obojętnych.

3.2. Analiza właściwości technologicznych zaczynów i zapraw cementowych

Część wyników badań na zaprawach odrzucono z uwagi na nietypowe zachowanie się cementu CSA - zbyt wolne wiązanie. Przed wykonaniem betonu powtórzono wyniki wybranej zaprawy z cementem CSA z nowej dostawy i okazało się, że następuje gwałtowne wiązanie cementu, także w przypadku gdy w zaprawie znajduje się zmniejszona ilość CSA do CEM I (37%). Cement CEM I dodano do CSA by zredukować skurcz zaprawy z cementem CSA. W przypadku cementu CSA w ilości 100% masy spoiwa zaprawy są spękane po wysychaniu z powodu zbyt dużego skurczu.

Zaformowano nowe zaprawy o składzie: CEM I 42,5, CSA, zeolit, popiół lotny, woda, piasek, upłynniacz, opóźniacz oraz $C_6H_8O_7$. Rozwiązano również problem pęcznienia poprzez zastosowanie żużla z wyższej jakości waloryzacją. Pęcznienie mieszanki, której powodem jest zawartość aluminium i wynik reaktywności w środowisku alkalicznym przedstawiono na Rys. 3.18.



Rys. 3.18. Pęcznienie zapraw cementowych

Zaprawy cementowe z żużlem – zaprawy wstępne

Wykonano zaprawy cementowe z żużlem. W skład beleczek wchodził żużel jako 100% substytut kruszywa drobnego. W Tab. 3.16 przedstawiono 28 dniową wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem CEM I 42,5 R oraz CSA.

Tab. 3.16. Badania wytrzymałościowe – żużel stanowi 100% masy kruszywa (1350 g)

Typ cementu w zaprawie	28 dniowa wytrzymałość na ściskanie (MPa)	Odchylenie standardowe
CEM I 42,5 R	26.98	0.75
CSA	40.23	3.21

Wytrzymałość próby z wykorzystaniem CSA jest o prawie 1.5 razy większa niż z wykorzystaniem CEM I 42.5 R. 28 dniowa wytrzymałość na ściskanie z CEM I 42.5 R wynosi 26.98 MPa, natomiast z CSA wynosi 40.23 MPa [55], [192], [196]. Tab. 3.17 przedstawia pH zapraw z CEM I 42,5 R oraz CSA.

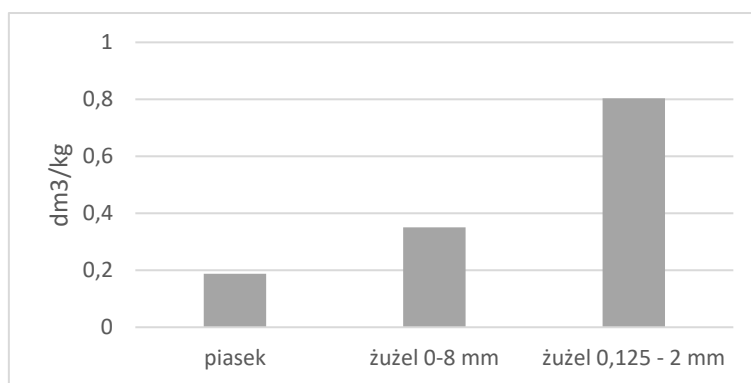
Tab. 3.17. Ekstrakt wodny pH zapraw żużla z CEM I 42,5 R i CSA

Cement	CEM I 42.5 R	CSA
pH	11.96	10.39

pH wyciągu wodnego zaprawy z CEM I 42.5 R wynosi 11,96, natomiast pH wyciągu wodnego z CSA wynosi 10.39. Korozja zbrojeniowa następuje jak pH spada poniżej 9.5. Świeżo wytworzony beton ma pH około 12.5.

Rozwiązaniem na podniesienie pH betonu może okazać się alkaliczna obróbka żużla przed jego wykorzystaniem w betonie. Nie tylko podwyższy pH, ale również spowoduje polepszenie właściwości fizykochemicznych materiału pod kątem budowlanym [193].

Żużel wykazał wysoką wodożądność. Żużel o frakcji 0,125 – 2 mm, który został zastosowany w zaprawach posiadał ponad czterokrotnie wyższą wodożądność od piasku zgodnego z normą PN-EN 196-1. Żużel o frakcji 0-8 mm posiada dwukrotnie wyższą wodożądność i jest ona mniejsza od przesianej frakcji ze względu na większą frakcję ziaren co bezpośrednio przekłada się na powierzchnię właściwą ziarna. Wodożądność żużla o różnych frakcjach oraz piasku przedstawiono na Rys. 3.19.



Rys. 3.19. Wodożądność żużla o frakcji 0-8 mm oraz 0,125 - 0,2 mm oraz piasku normowego

Po badaniu wodożądności przygotowano 2 mieszanki w celu określenia wpływu namoczenia żużla przed wykonaniem zapraw oraz dodaniu wody w trakcie mieszania. W Tab. 3.18 przedstawia się składy zapraw z żużlem oraz rozplływ.

Tab. 3.18. Składy zapraw z żużlem, [g] oraz rozplływ, [cm]

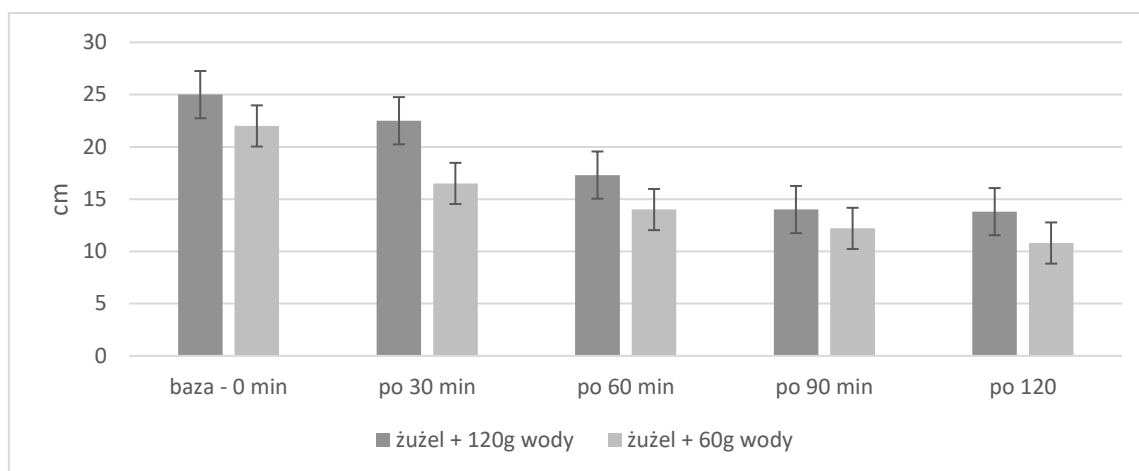
Składnik	REF	Żużel namoczony	Żużel
CEM I 42,5 R	450	450	450
Woda	189	189,59	635,46
Woda, która została dodana do nasączenia żużla	-	445,87	-
Piasek	1350	-	-
Żużel	-	1350	1350
Rozplływ	10,1	>30	>30

Ustalono skład końcowy mieszanek z żużlem, które przedstawiono w Tab. 3.19 oraz zbadano rozplływ. Żużel przed dodaniem do mieszanki namoczono wodą w ilości 120 g.

Tab. 3.19. Skład ostateczny zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych z żużlem namoczonym oraz rozplływ i zawartość powietrza

Składnik	Ilość materiału, [g]						
	Mieszanka nienapowietrzona		Mieszanka napowietrzona				
	I	REF	I	II	III	IV	V – mieszanka ostateczna
CEM I 42,5 R	109,65	109,65	109,65	109,65	109,65	109,65	109,65
CSA	297,92	297,92	297,92	297,92	297,92	297,92	297,92
Woda	350	190	350	350	350	350	350
Zeolit	87,43	87,43	87,43	87,43	87,43	87,43	87,43
Żużel	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Domieszka opóźniająca	9,40	9,40	9,40	9,40	9,40	9,40	9,40
Superplastyfikator	13,50	13,50	7	7	7	7	7
C ₆ H ₈ O ₇	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52
Domieszka napowietrzająca	-	-	0,5	0,2	0,08	0,12	0,15
Rozplływ, [cm]	18,5	13,7	>30	-	-	-	13,4
Zawartość powietrza, [%]	-	-	19	17	8,5	9,5	11,5

Zbadano wpływ namoczenia żużla w mieszance napowietrzanej. Wykonano mieszankę z żużlem namoczonym wodą w ilościach 120g wody oraz 60 g wody. Wyniki rozplwy mieszanki napowietrzanej zbadano w czasie. Na Rys. 3.20 przedstawia się rozplływ w czasie.



Rys. 3.20. Badanie w czasie rozptyłu mieszanki napowietrzanej z żużlem namoczonym wodą w ilości 120g oraz 60g

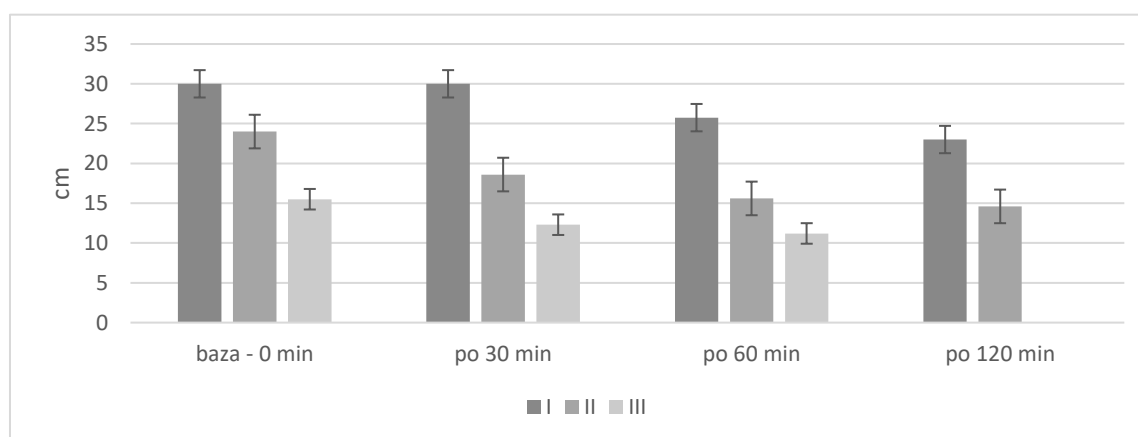
Mieszanka z żużlem namoczonym jest samozagęszczalna i samopoziomująca się. W przypadku obu mieszankach rozptyw stosunkowo liniowo maleje. Największa różnica w rozptywie jest po 30 minutach.

Wykonano dodatkowo zaprawy nienapowietrzone z żużlem namoczonym przez 12 godzin. Składy zapraw przedstawiono w Tab. 3.20 , a rozptywy na Rys. 3.20.

Zaobserwowano różnicę w zawartości powietrza w mieszance napowietrzanej o tym samym składzie z żużlem namoczonym przez 12h, która wynosi 12,8% zawartości powietrza. W mieszance z żużlem nienapowietrzonym ilość powietrza była mniejsza i wyniosła 11,5 %. Obie mieszanki mieszczą się w granicach normowych. Różnica jest niewielka i może również wynikać z błędu pomiarowego ze względu na stosowanie niewielkich naważek domieszki napowietrzającej w ilości 0,15g. Pomiar rozptyłów w czasie mieszanek z żużlem przedstawiono na Rys. 3.21.

Tab. 3.20. Składy zapraw z żużlem moczonym 12h

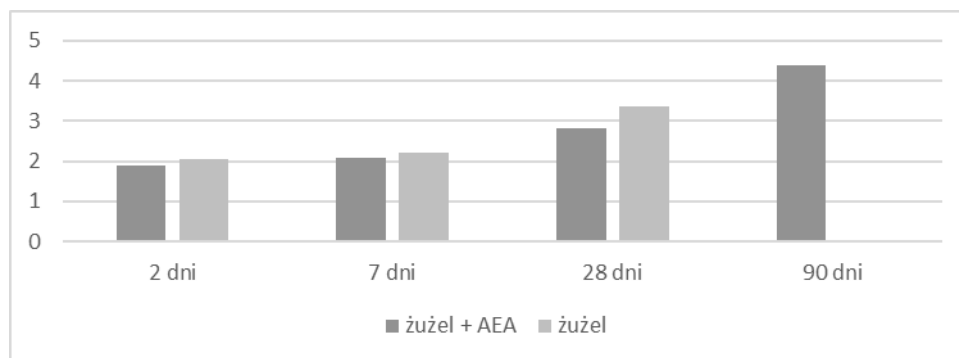
Składnik	Ilość składnika, [g].		
	Mieszanka nienapowietrzona		Mieszanka napowietrzona
	I	II	III
CEM I 42,5 R	109,65	407,57	109,65
CSA	297,92	297,92	297,92
Woda całkowita	518,5	-	518,5
Woda, którą moczono żużel	470g	470	470g
Zeolit	87,43	87,43	87,43
Żużel	1350	1350	1350
Domieszka opóźniająca	9,4	9,4	9,4
Superplastyfikator	7	7	7
$C_6H_8O_7$	4,52	-	4,52
Domieszka napowietrzająca	-	-	0,15
Ilość powietrza, [%]	-	-	12,8
Penetrometracja (Aparatem nurnikowym), [cm]	33	-	-



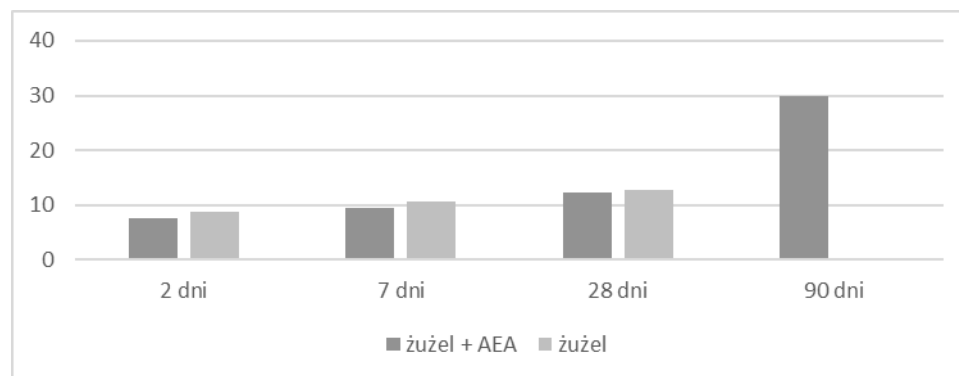
Rys. 3.21. Pomiar rozplywu w czasie mieszanek nienapowietrzonych i napowietrzonych z żużlem moczonym przez 12h

Rozpływ mieszanki I nienapowietrzonej wynosił powyżej 30 cm jeszcze po 30 min. Zmniejszony rozpływ zauważono dopiero po upływie godziny. Rozpływ mieszanki II nienapowietrzonej zmniejszał się liniowo. Rozpływ mieszanki napowietrzonej był najmniejszy. Mieszanka stężała po 120 min.

Zbadano wytrzymałość zapraw cementowych z wykorzystaniem namoczonego żużla, co przedstawiono na Rys. 3.22 i Rys. 3.23.



Rys. 3.22. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z żużlem namoczonego napowietrzonego i nienapowietrzonego, MPa



Rys. 3.23. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z żużlem namoczonego napowietrzonego oraz nienapowietrzonego, MPa

Wykonano również badania zapraw cementowych z popiołem lotnym oraz próbą referencyjną. Składy zostały przedstawione w Tab. 3.21.

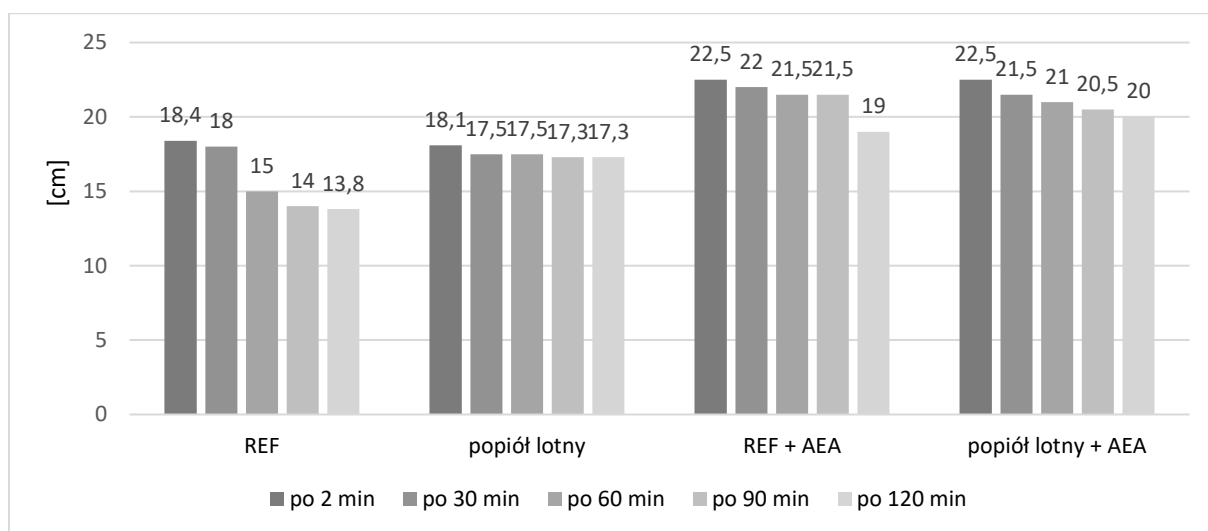
Tab. 3.21. Skład zapraw z popiołem lotnym, [g]

	REF	Popiół lotny	REF + AEA	Popiół lotny + AEA
CEM I 42,5 R	108	100	108	100
CSA	284	270.5	284	270.5
zeolit	60	60	60	60
Popiół lotny	-	21.5	-	21.5
Piasek*	1350	1350	1350	1350
Woda	190	190	190	190
SPF	13.5	13.5	13.5	13.5
C ₆ H ₈ O ₇	13.56 (10.30)**	13.56 (10.30)**	10.3	10.3
AEA	-	-	0.04	0.1
<p>* dla wstępnego czasu wiązania, wytrzymałości i wodożądności użyto zaczynu cementowego bez piasku,</p> <p>** (10.30) użyto do testu początkowego czasu wiązania tylko w celu porównania z kompozytami napowietrzanymi.</p>				

Wyniki pomiarów konsystencji dla wszystkich czterech rodzajów zapraw przedstawiono na rysunku 45. Zaprawa wzorcowa (referencyjna - REF) zawierała mieszankę materiałów cementowych (cement portlandzki i CSA), zeolit, wodę, superplastyfikator i domieszkę opóźniającą. Bezpośrednio po wymieszaniu średnica rozpląwu tej zaprawy wynosiła 18,4 cm i po 2 godzinach spadła do 13,8 cm. Największy spadek z 18,0 do 15,0 cm wystąpił między 30 a 60 minutą. Problem zachowania spójności w czasie i różnych temperaturach dla cementów CSA był przedmiotem niektórych badań [197], [198]. Drugi typ zaprawy zawierał również popiół lotny jako dodatek inne niż klinkier nieaktywne typu II. Średnica rozpląwu 18,1 cm po wymieszaniu była bardzo zbliżona do zaprawy REF. Różnica polega na tym, że utrzymywała konsystencję do 2 godzin, a spadek średnicy płynięcia wyniósł zaledwie 0,8 cm. Powodem tego jest regularny okrągły kształt ziaren popiołu lotnego, który pełni rolę mechanizmu nośnego [199], [200]. Drugim powodem może być opóźnienie początkowego czasu wiązania spowodowane przez popiół lotny. Przygotowano dwie dodatkowe mieszanki (REF + AEA i popiół lotny + AEA), obie podobne do opisanych powyżej, ale zmodyfikowane środkiem napowietrzającym (AEA). Obie wykazywały lepszą konsystencję w porównaniu z

zaprawami nienapowietrzanymi, osiągając średnicę rozplywu 22,5 cm bezpośrednio po wymieszaniu. Wpływ AEA na poprawę konsystencji został udowodniony w kilku badaniach [201]–[203]. W obu przypadkach widoczny był spadek czasu. Pierwsza próba, bez popiołu lotnego, pokazywała spadek z 21,5 do 19,0 cm między 90 a 120 minutą. Ostatnia zawierająca popiół lotny zmniejszała konsystencję łagodniej do 20,0 cm po 2 godzinach.

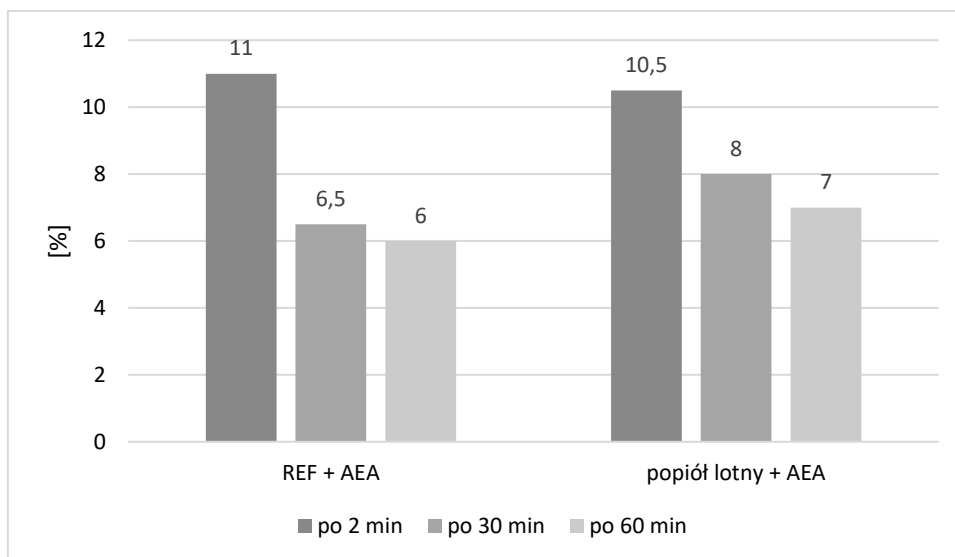
Wszystkie zaprawy charakteryzowały się długim okresem urabialności, wystarczającym do bezproblemowej aplikacji. Czynnikiem obniżającym konsystencję w czasie jest cement CSA, który charakteryzuje się szybkim wiązaniem [204]–[206]. Efekt szybkiego wiązania został złagodzony zarówno przez zmieszanie go z CEM I, jak i opóźniające użycie domieszki. Konsystencję zapraw w czasie przedstawiono na Rys. 3.24.



Rys. 3.24. Konsystencja zapraw bezpośrednio po wymieszaniu i zachowanie w czasie do 120 minut

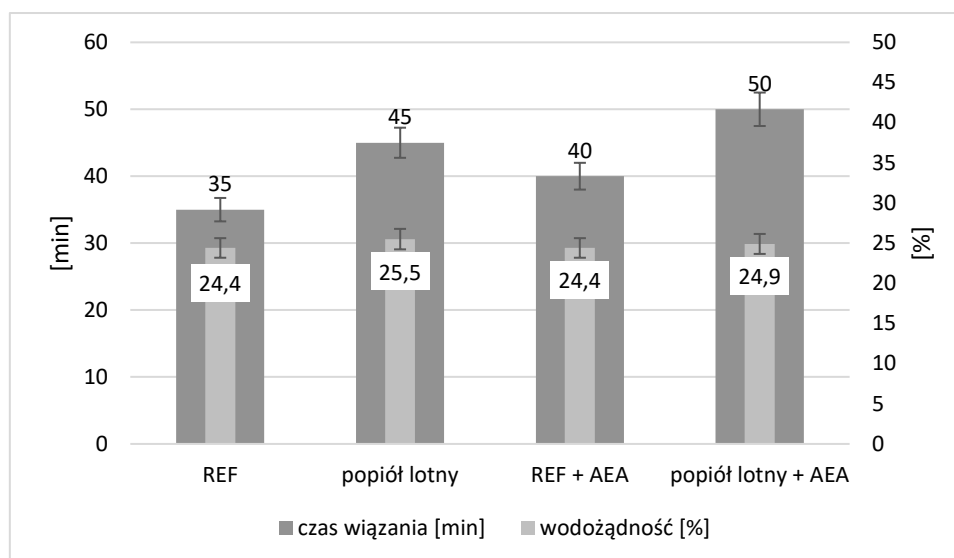
Zawartość powietrza badano tylko dla mieszanek napowietrzonych. Wyniki przedstawiono na Rys. 3.25. Po zmieszaniu obie zaprawy REF + AEA i popiół lotny + AEA zawierały zbliżoną ilość powietrza odpowiednio 11,0 i 10,5%. Ilość ta odpowiada 5-5,5% powietrza w betonach [207], [208], które zawierają również grube kruszywo i zapewniają odpowiednią mrozoodporność powstałego kompozytu zgodnie z EN 206-1. Należy zauważyć, że uzyskanie takiej zawartości powietrza wymagało większej domieszki AEA w przypadku zaprawy zawierającej popiół lotny. Jest to zachowanie podobne do zapraw zawierających popiół lotny, które zmniejszają skuteczność domieszek [209]–[211]. Po 30 minutach zaprawa REF + AEA została odpowietrzona do 6,5%, a zawierająca popiół lotny spadła do 8,0%. Ta niewielka różnica może być spowodowana różnym dawkowaniem AEA dla osiągnięcia początkowej

zawartości powietrza. Po kolejnych 30 minutach spadek zawartości powietrza był mniej zauważalny, ale dalsze opóźnienie spowodowało spadek zawartości powietrza w zaprawie poniżej 6%, co odpowiada 3% zawartości powietrza w mieszance betonowej, która nie zapewnia mrozoodporności (zawartość powietrza wymagana przez EN 206-1 wynosi 4%).



Rys. 3.25. Zawartość powietrza w zaprawach bezpośrednio po wymieszaniu i zachowanie w czasie do 60 minut

Zbadano początkowy czas wiązania dla wszystkich mieszanek na zaczynie cementowym. Ilość domieszki opóźniającej była taka sama dla wszystkich mieszanek, aby zapewnić dokładność wyników. Wyniki przedstawiono na Rys. 3.26. Początkowy czas wiązania zaprawy REF wynosił 35 minut, a dodatek popiołu lotnego spowodował wydłużenie jej do 45 minut. Najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego wydłużenia jest zawartość cynku w popiele lotnym. Niektóre badania wykazały, że cynk jest czynnikiem opóźniającym i zakłócającym hydratację cementu [212], [213]. Początkowy czas wiązania past napowietrzonych był nieco dłuższy, ale jest to normalny efekt napowietrzania [214]. Kontrola czasu wstępnego wiązania może być zapewniona przez odpowiednie dozowanie domieszki opóźniającej.



Rys. 3.26. Czas wiązania i wodożądność zaczynów cementowych

Wodożądność jest wyrażone w procentach wody potrzebnej do uzyskania zaczynu cementowego o konsystencji standardowej, określonej w normie EN 196-3. Zapotrzebowanie na wodę mieszanki składającej się z cementu portlandzkiego, cementu CSA i zeolitu jest o 1 punkt procentowy mniejsze niż z dodatkiem popiołu lotnego, przy takiej samej modyfikacji z domieszkami. Różnica jest bardzo mała w przypadku mieszanek nienapowietrzanych i mieści się w przedziale odchylenia standardowego, więc nie należy jej uważać za miarodajną. W przypadku past napowietrzonych różnica jest jeszcze mniejsza. Test zapotrzebowania na wodę odpowiada poprzednim testom konsystencji stołu rozpluwowego dla zapraw.

Wszystkie zaprawy zostały poddane badaniom wytrzymałościowym. Po przetestowaniu aparatem Le Chateliera zgodnie z procedurą podaną w normie EN 196-3:2018 odległość między wskaźnikami wzrosła z 10 mm do 14-15 mm, więc różnica wynosi 4-5 mm. Ponieważ wszystkie zmierzone różnice mieszczą się w granicach 10 mm, spoiwo nadaje się do stosowania pod względem wytrzymałości.

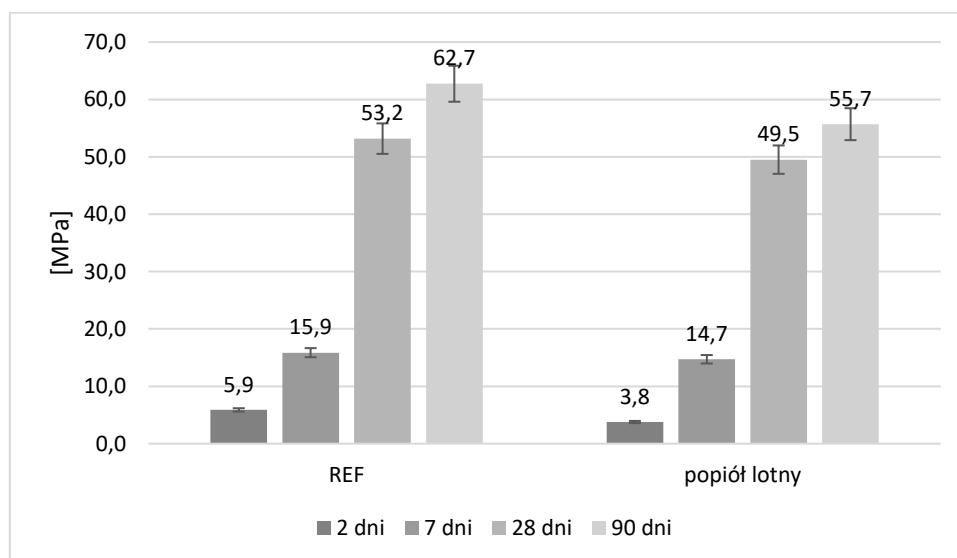
Zbadano parametry mechaniczne, które przedstawiono na rysunkach 48-51 dla zapraw modyfikowanych z popiołem lotnym i AEA. Nie należy porównywać wyników dla zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych dla terminów wczesnych (2 i 7 dni), ze względu na różną dawkę domieszki opóźniającej. Konieczne było zwiększenie ilości domieszki opóźniającej w zaprawach nienapowietrzanych, aby konsystencja mogła być zachowana w czasie. Po dłuższym okresie (28 i 90 dni) wpływ domieszki opóźniającej nie jest istotny

zarówno dla wytrzymałości na ściskanie, jak i na zginanie, dlatego wartości te można porównać.

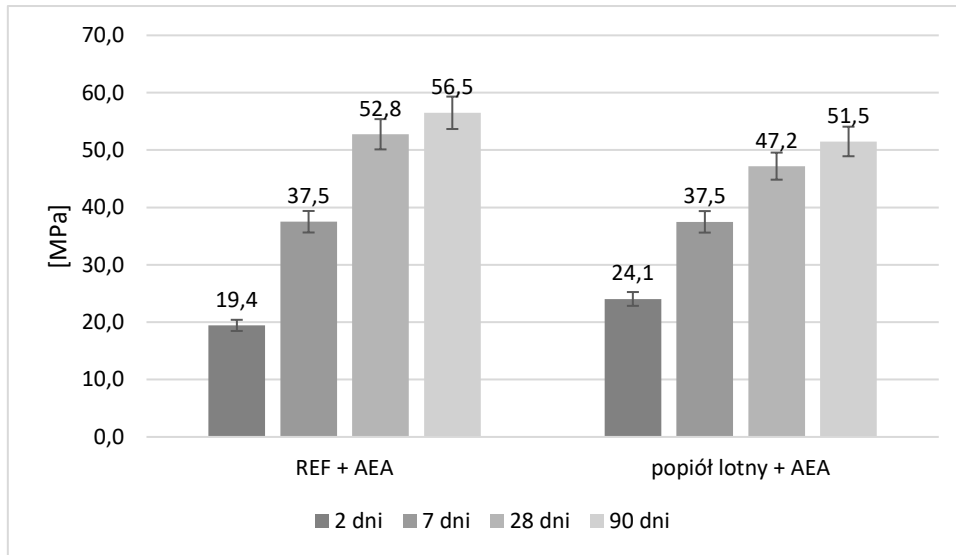
W przypadku zapraw nienapowietrzonych wytrzymałość na ściskanie kompozytu zawierającego popiół lotny jest znacznie niższa po 2 dniach w porównaniu z zaprawą REF. Jest to efekt opóźnienia hydratacji we wczesnej fazie spowodowanej zawartością cynku [212], [213]. Po 7-90 dniach wyniki są porównywalne, ale nadal nieco niższe dla zaprawy zawierającej popiół lotny. Wiąże się to z obecnością popiołu lotnego, który nie ma właściwości wiążących i pełni rolę materiału wypełniającego. Podobnie zachowują się zaprawy napowietrzane z widocznym opóźnieniem we wczesnej fazie twardnienia.

Po 28 i 90 dniach widoczny jest spadek wytrzymałości na ściskanie zapraw napowietrzonych w porównaniu z zaprawami nienapowietrzanymi. Jest to jednak oczywiste, ze względu na dodatkową zawartość powietrza w takich kompozytach warto wspomnieć o obserwacji [215].

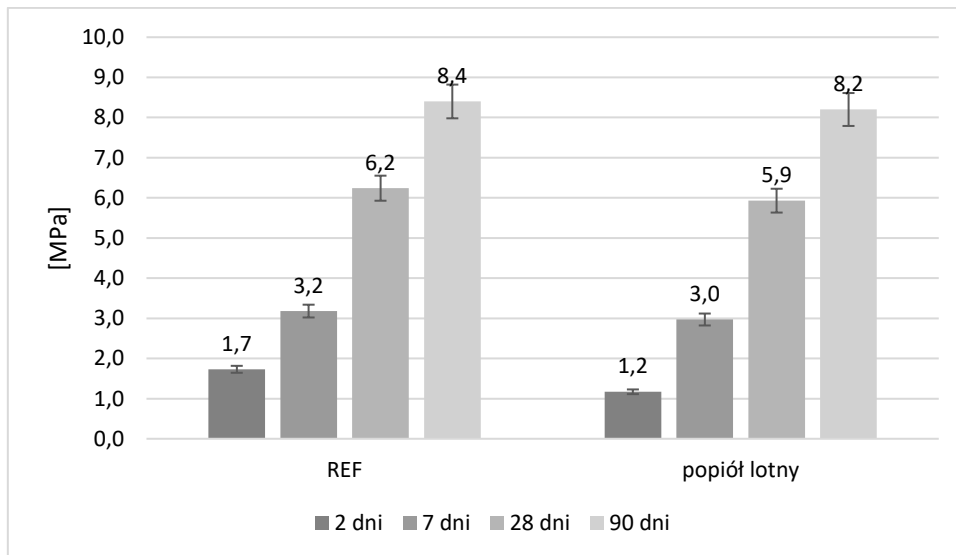
Wszystkie zależności są podobne dla wytrzymałości na zginanie zarówno dla kompozytów nienapowietrzonych, jak i napowietrzonych we wszystkich warunkach testowych. Wytrzymałość na ściskanie zapraw nienapowietrzonych przedstawiono na Rys. 3.27, natomiast napowietrzonych na Rys. 3.28. Wytrzymałość na zginanie zapraw nienapowietrzonych przedstawiono na Rys. 3.29, natomiast napowietrzonych na Rys. 3.30.



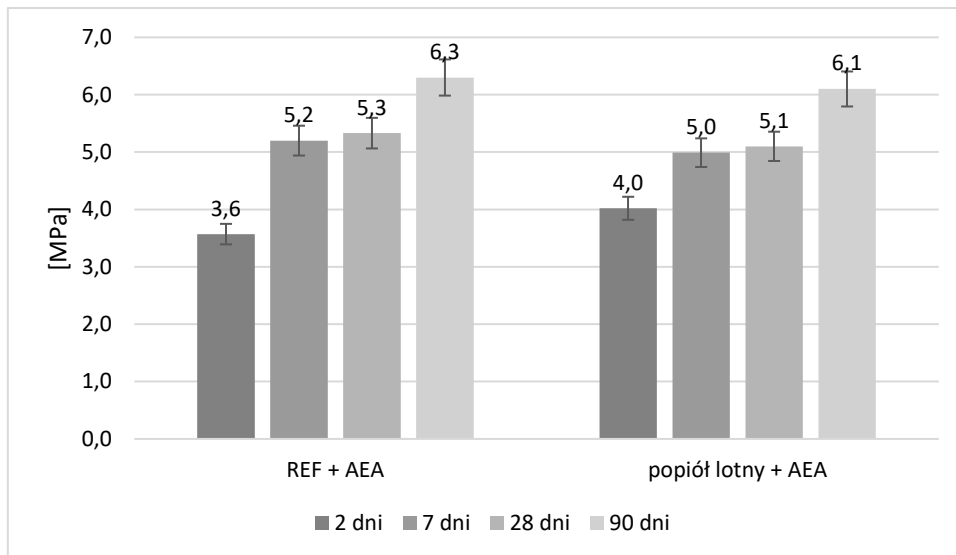
Rys. 3.27. Wytrzymałość na ściskanie zapraw nienapowietrzonych



Rys. 3.28. Wytrzymałość na ściskanie zapraw napowietrzonych

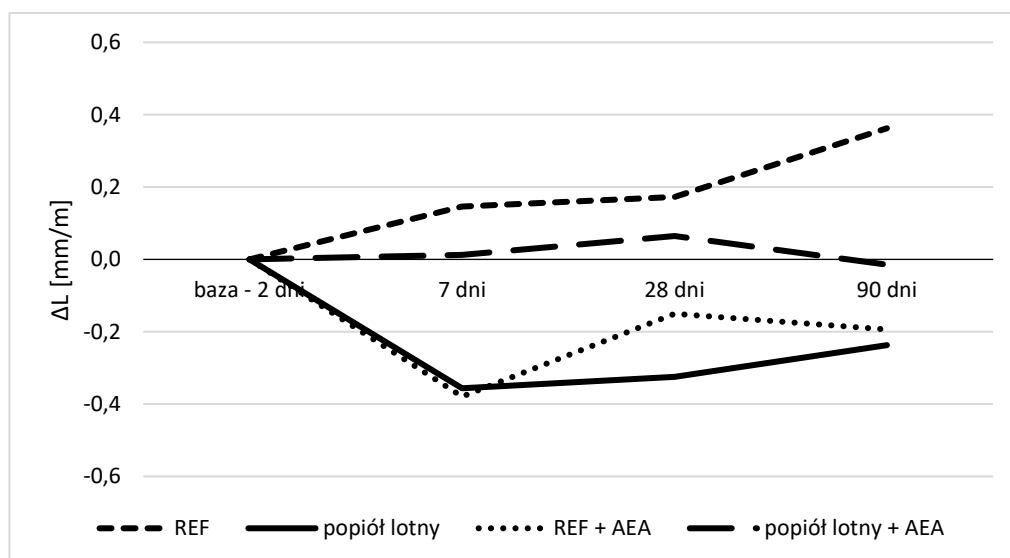


Rys. 3.29. Wytrzymałość na zginanie zapraw nienapowietrzonych



Rys. 3.30. Wytrzymałość na zginanie zapraw napowietrzonych

Przeprowadzono badania skurczu, aby wykazać, że kompozyty CSA- CEM I - popiół lotny są bezpieczne pod względem stabilności objętościowej. Wyniki przedstawione na Rys. 3.31 są różne dla różnych zapraw, ale wszystkie wartości skurczu dla każdego składu zaprawy i w każdym okresie badań wynoszą poniżej 0,4 mm/m, co w specyfikacjach technicznych jest uznawane za granicę bezpieczeństwa (0,52 mm/m zgodnie z ACI 360) w celu zminimalizowania niebezpieczeństwa pogorszenia jakości betonu wywołanego skurczem. Różnice wynikają z niedokładności metody i bardzo małych różnic względnych. Należy wspomnieć, że badania przeprowadzono na zaprawach, które nie zawierają kruszywa grubego, dzięki czemu skurcz betonu, który je zawiera i ma podobny skład spoiwa, będzie jeszcze mniejszy.



Rys. 3.31. Skurcz zapraw

Badanie odporności zapraw na agresję siarczanową wykonano zgodnie z normą PN-B 19707:2003 „Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i ocena zgodności” [216]. Badanie obejmuje odporność na korozję wywołaną działaniem roztworem sodu o stężeniu $16 \pm 0,5 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ na dm}^3$ (roztwór powinien być sporządzony poprzez dodanie czystego Na_2SO_4 lub $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do wody destylowanej lub demineralizowanej). Przygotowano próby o wymiarach $20 \times 20 \times 160 \text{ mm}$, które wcześniej zagęszczono i badano zmianę długości próby co 4 tygodnie. Badanie odporności zapraw cementowych na agresję siarczanową z popiołem lotnym przedstawiono w Tab. 3.22.

Tab. 3.22. Odporność zapraw cementowych na agresję siarczanową wg PN-B 19707:2003 z popiołem

Termin pomiaru [tyg.]	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
Wartość ekspansji	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Zgodnie z wymaganiami normy, próba z popiołem lotnym wykazuje się dużą odpornością siarczanową, gdyż nie przekracza 0,5% zmian liniowych po upływie 52 tygodniach. Wyniki z badania korozji siarczanowej z zaprawą z żużlem mają te same wartości, co w przypadku zapraw z popiołem lotnym, w związku z czym również są odporne.

3.3. Analiza cech mechanicznych i trwałościowych betonów

Założono maksymalny dopuszczalny normowo udział odpadów w betonie, to jest jednoczesne występowanie żużla i popiołu lotnego. Niestety próbki rozpadły się po badaniu F150 - nie uzyskały mrozoodporności. Wobec tego beton nienapowietrzony był powtarzany w celu znalezienia przyczyny, czy powodem była obecność żużla, czy też pyłu, czy też niestabilność napowietrzenia w przypadku obu odpadów ze spalarni.

Popiół denny bez dodatkowej obróbki termicznej bądź chemicznej nie może być zastosowany w betonie ponieważ powoduje pęcznienie, a w konsekwencji zniszczenie materiału. W związku z wysoką kalorycznością popiołu dennego, może on zostać zawrócony ponownie do termicznej obróbki na terenie ITPOK lub wykorzystany jako dodatek do paliwa z odpadów. Sugeruje się jednak, aby popiół denny został zawrócony w ITPOK ponieważ zawiera wysoką zawartość zanieczyszczeń, co negatywnie może wpłynąć na paliwo z odpadów (obniżyć jego jakość). Na Rys. 3.32 przedstawiono nieudane próby zagospodarowania popiołu dennego w betonie.



Rys. 3.32. Spękane próby z zawartością surowego popiołu dennego

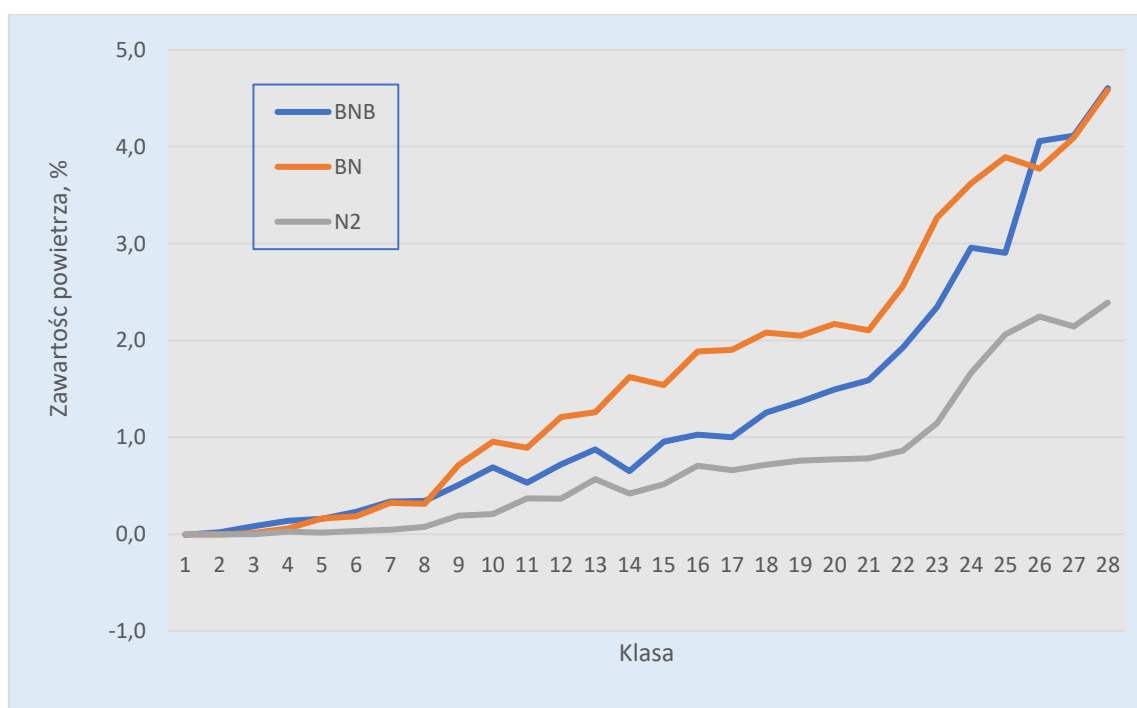
Po wstępnych próbach wykonano analizę cech mechanicznych i trwałościowych betonów, których składy przedstawiono Tab. 3.23 – Beton z zawartością **popiołu lotnego (BN)**; Beton z zawartością **żużla (BNB)**; Beton z zawartością **popiołu lotnego i żużla (N)**. **Skład betonów nienapowietrzonych nie zawiera domieszki napowietrzającej.**

Tab. 3.23. Składy betonów napowietrzonych oraz zawartość powietrza

BN		N		BNB		Jednostka
Beton z zawartością popiołu lotnego	Ilość	Beton z zawartością żużla	Ilość	Beton z zawartością popiołu lotnego oraz żużla	Ilość składnika	
Bazalt 8-16mm	10,1	Bazalt 8-16mm	26,26	Bazalt 8-16mm	10,1	kg
Bazalt 4-8mm	6,75	Bazalt 4-8mm	17,55	Bazalt 4-8mm	6,75	kg
Piasek	9,15	Piasek	23,79	Piasek	9,15	kg
Bazalt (4-8mm)	17,2	Żużel (0-8mm)	44,72	Żużel 4-8mm	17,2	kg
Woda	4,3	Woda	11	Woda	4	kg
CSA (cement)	6,1	CSA (cement)	16,65	CSA (cement)	6,1	kg
CEM I	2,245	CEM I	6	CEM I	2	kg
Zeolit (pył)	1,350	Zeolit (pył)	3,51	Zeolit (pył)	1,35	kg
Popiół lotny	0,485	Popiół lotny	-	Popiół lotny	0,485	kg
C ₆ H ₈ O ₇	0,097	C ₆ H ₈ O ₇	0,504	C ₆ H ₈ O ₇	0,097	kg
Domieszka opóźniająca	0,194	Domieszka opóźniająca	0,504	Domieszka opóźniająca	0,194	kg
Superplastyfikator	0,115	Superplastyfikator	0,177	Superplastyfikator	0,115	kg

Domieszka napowietrzająca	0,009	Domieszka napowietrzająca	0,023	Domieszka napowietrzająca	0,009	kg
Gęstość betonu	2,274	Gęstość betonu	-	Gęstość betonu	-	kg/m ³
Zawartość powietrza	7	Zawartość powietrza	4,4	Zawartość powietrza	2,4	%

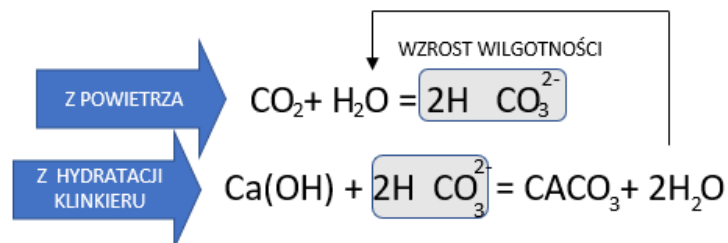
Zbadano zawartość powietrza, którą przedstawiono na wykresie na Rys. 3.33 oraz uwzględniono wymiary porów (klasę). Napowietrzanie betonu prowadzi do uzyskania makroporowości, przez co beton posiada lepszą mrozoodporność. Wraz ze zwiększającą się zawartością udziału powietrza, zwiększają się wymiary porów, co najwolniej zauważa się w betonie N2, natomiast najszybszy wzrost zachodzi w betonie BN. Wyjątkiem jest przedział klasy 25-27, w której beton BNB ma większą zawartość powietrza niż BN.



Rys. 3.33. Rozkład zawartości powietrza w betonach w zależności od wymiarów porów (klas)

Karbonatyzacja betonu jest zjawiskiem negatywnie wpływającym na strukturę stwardniałego betonu oraz jego zbrojenie z powodu na reakcję dwutlenku węgla z powietrza na produkty

hydratacji cementu, co przedstawiono na równaniach na Rys. 3.34. Obniżenie poziomu pH wpływa na zanik warstwy pasywacyjnej, a produktem reakcji jest tlenek żelaza czyli rdza. Wielkość karbonatyzacji uzależniona jest od warunków w jakich przebywa beton, głównie od stężenia wody (wilgotności) oraz ilości dwutlenku węgla.



Rys. 3.34. Przebieg reakcji prowadzących do karbonatyzacji z powietrzem i hydratacją klinkieru

W Tab. 3.24 i Tab. 3.25 przedstawiono nadania głębokości karbonatyzacji betonu z dodatkiem popiołu lotnego, żużla oraz popiołu lotnego i żużla.

Tab. 3.24. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z dodatkiem popiołu lotnego wg PN-EN 12390-12

Średnia głębokość karbonatyzacji	Czas przebywania próbki w komorze [dni]
7,0	7
9,5	28
13,0	70

Tab. 3.25. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z dodatkiem żużla

Średnia głębokość karbonatyzacji [mm]	Czas przebywania próbki w komorze [dni]
5,0	7
9,2	28
13,0	70

Badanie głębokości karbonatyzacji wskazuje, że beton z dodatkiem żużla jest mniej wrażliwy niż beton z dodatkiem popiołu lotnego w pierwszej fazie badania (po 7 dniach przebywania w komorze) oraz nieznaczna różnica występuje po 28 dniach badaniach na poziomie 0,3 mm. Po 70 dniach badania średnia głębokość karbonatyzacji jest taka sama i wynosi 13 mm.

W Tab. 3.26 przedstawiono badanie głębokości karbonatyzacji betonu z żuzłem i popiołem jednocześnie. Wyniki wskazują na największą wrażliwość karbonatyzacji z przedstawionych betonów, przez co wnioskuje się, że UPS z ITPOK mają negatywny wpływ na beton pod kątem tego badania.

Tab. 3.26. Badanie głębokości karbonatyzacji betonu z żuzłem i popiołem

Średnia głębokość karbonatyzacji [mm]	Czas przebywania próbki w komorze [dni]
10,8	7
13,0	28
>50,0	70

Badanie przenikalności jonów chlorkowych przeprowadzane jest ze względu na korozyjność chlorkową powodującą niszczenie zarówno zbrojenia stalowego, jak i struktury betonu. Korozja zbrojenia objawia się wżerami, a korozja betonu powoduje zmniejszenie wytrzymałości. W Tab. 3.27 przedstawiono badanie przenikalności jonów chlorkowych wytworzonych betonów.

Tab. 3.27. Przenikalność jonów chlorkowych wg ASTM C 1202

Oznaczenie betonu	Średnia ilość ładunku, który przeszedł przez próbkę [C]
N	2230
BN	1384
BNB	968

Badanie przenikalności jonów chlorkowych wskazało, że największa ilość ładunku przeszła przez beton z zawartością obu odpadów (2230), natomiast najmniejsza ilość przeszła przez beton z zawartością żużla (968). Ilość ładunku, która przeszła przez beton z popiołem wynosi 1384.

W klimacie, w którym występują temperatury poniżej 0°C badanie jest istotne ze względu na destruktywne działanie mrozu na beton. Zjawiskiem naturalnym w kresie zimowym jest cykliczne zamarzanie i rozmarzanie wody. Sklasyfikowano ekspozycje XF wg PN-EN 206, co przedstawiono w Tab. 3.28, natomiast w Tab. 3.29 przedstawia się wymagania dla klas ekspozycji XF wg PN-EN 206.

Tab. 3.28. Klasy ekspozycji XF wg PN-EN 206

Oznaczenie klasy	Opis środowiska
XF1	Umiarkowane nasycenie wodą
XF2	Umiarkowane nasycenie wodą ze środkami odladzającymi
XF3	Silne nasycenie wodą bez środków odladzających
XF4	Silne nasycenie wodą ze środkami odladzającymi

Tab. 3.29. Wymagania dla klas ekspozycji XF wg PN-EN 206

Właściwości	XF1	XF2	XF3	XF4
Maksymalne w/c	0,55	0,55	0,5	0,45
Minimalna ilość cementu	300	300	320	340
Minimalna klasa betonu	C30/37	C25/30	C30/37	C30/37
Minimalne napowietrzenie [%]	-	4,0	4,0	4,0

Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 przeprowadzono dla betonów BNB, BN i N napowietrzonych po 7 i 14 cyklach. Badanie przerwano po 14 cyklach ze względu na łuszczenie próbek. W dla przedstawiono badania dla betonu BNB, w dla betonu BN, a w dla betonu N.

Tab. 3.30. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu BNB

Po 7 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	61,76	3,15	Nie dotyczy
2		56,14	2,86	
3		55,05	2,81	
4		56,45	2,88	
Średnia			2,93	Nie dotyczy
Po 14 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	131,40	6,70	Nie dotyczy
2		119,44	6,09	
3		117,13	5,98	
4		120,11	6,13	
Średnia			6,23	Nie dotyczy

Tab. 3.31. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu BN

Po 7 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	21,95	1,12	Nie dotyczy
2		23,89	1,22	
3		24,76	1,26	
4		22,83	1,16	
Średnia			1,19	Nie dotyczy
Po 14 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	46,71	2,38	Nie dotyczy
2		50,83	2,59	
3		52,69	2,69	
4		48,58	2,48	
Średnia			2,54	Nie dotyczy

Tab. 3.32. Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających wg PN-B-06265:2018-10 dla betonu N

Po 7 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	24,05	1,23	Nie dotyczy
2		23,16	1,18	
3		22,62	1,15	
4		25,35	1,29	
Średnia			1,21	Nie dotyczy
Po 14 cyklach				
Próba	Pole badanej powierzchni [mm ²]	Masa całkowitej ilości złuszczonego materiału po 7 cyklach [g]	Ubytek masy na jednostkę powierzchni [kg/m ²]	Wymaganie wg PN-B-06265:2018-10 Tab. O.2 dla kategorii FT2 [kg/m ²]
1	19600	51,17	2,61	Nie dotyczy
2		49,28	2,51	
3		48,12	2,46	
4		53,94	2,75	
Średnia			2,58	Nie dotyczy

Po 7 cyklach najmniejszy ubytek masy odnotowano dla betonu N, który wyniósł 1,21 kg/m², natomiast po 14 cyklach najmniejszy ubytek masy odnotowano dla betonu BN, który wyniósł 2,54 kg/m². We wszystkich próbach odnotowano łuszczenie się bloczków, jednak największy ubytek masy odnotowano dla betonu BNP, który wyniósł 2,93 kg/m² po 7 cyklach i 6,23 kg/m² po 14 cyklach.

Zbadano beton z dodatkiem popiołu lotnego oraz żużla na mrozoodporność, czego wyniki przedstawiono w Tab. 3.33. Badanie dotyczy betonów napowietrzonych.

Tab. 3.33. Badanie mrozoodporności betonów z odpadami wtórnymi z ITPOK

	Masa próby przed badaniem	Masa próby po 150 cyklach	Zmiana, %
Żużel			
1	7449	7444	0,067123
2	7620	7614	0,07874
3	7664	7634	0,391441
4	7539	7535	0,053057
5	7505	7497	0,106596
Popiół			
1	7861	7854	0,089047
2	7995	7984	0,137586
3	7867	7862	0,063557
4	7948	7938	0,125818
5	7917	7908	0,113679

Badanie zarówno betonu z dodatkiem popiołu jak i żużla wskazało, iż betony są mrozoodporne ponieważ zmiana procentowa nie przekroczyła nawet 1%.

Wytrzymałość betonu została zbadana zgodnie z normą PN-EN 206.2014. Badanie przeprowadzono do całkowitego zniszczenia próby. Wytrzymałość badano na urządzeniu Controls Pilot, co przedstawiano na Rys. 3.35. Na Rys. 3.36 przedstawia się prawidłowe zniszczenie próby – kostki sześcienniej o wymiarach 15cm x 15cm x 15cm. Wszystkie badane próby zostały prawidłowo zniszczone. Badanie wykonano poprzez umieszczenie próby między powierzchniami nośnymi maszyny oczyszczonymi z pyłu i luźnych zanieczyszczeń.

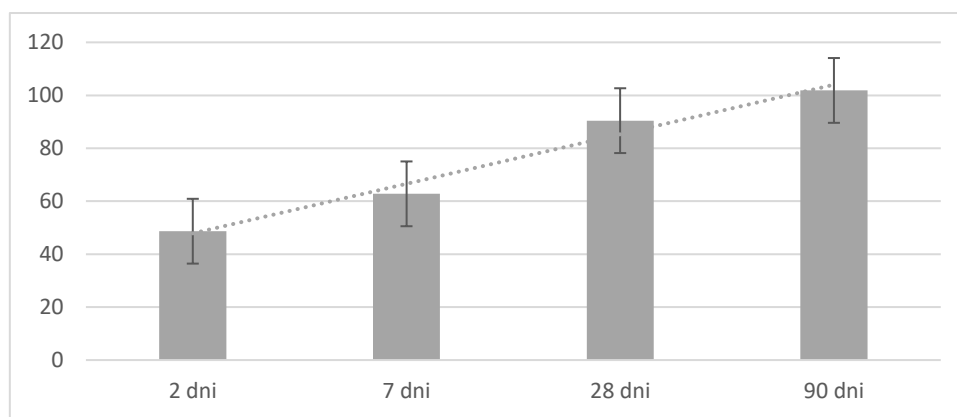


Rys. 3.35. Badanie wytrzymałości prób betonowych



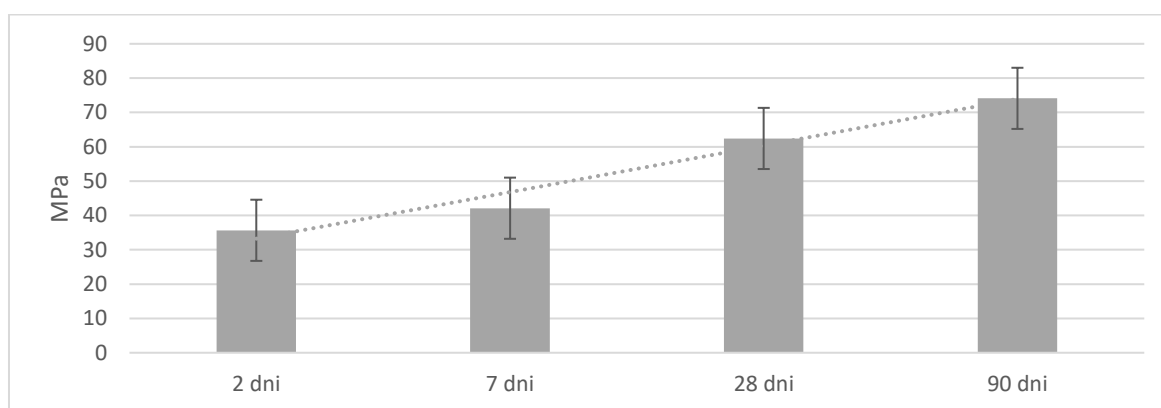
Rys. 3.36. Prawidłowe zniszczenie próby

Wykonano testy wytrzymałościowe 2, 7, 28 i 90 dniowe dla betonów z dodatkiem popiołu, żużla oraz obu odpadów jednocześnie, które przedstawiono na Rys. 3.37, Rys. 3.38, Rys. 3.39. Rysunki przedstawiają liniowy przyrost wytrzymałości w czasie.



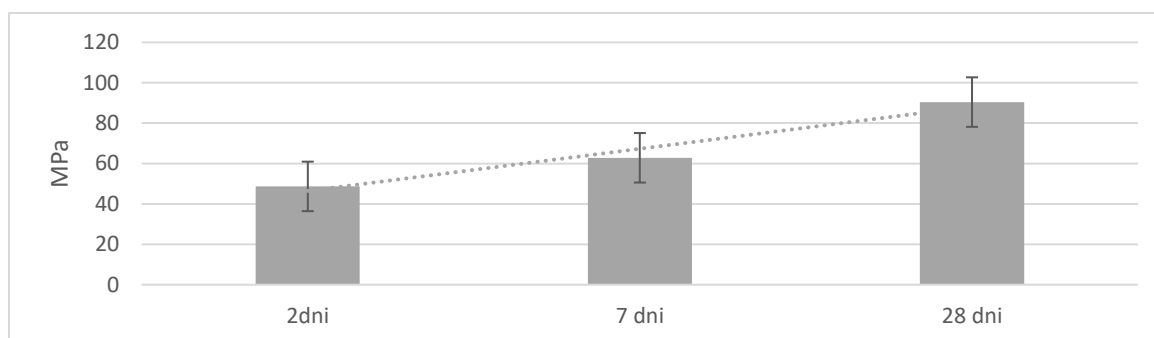
Rys. 3.37. Średnia wytrzymałość betonów z dodatkiem popiołu lotnego, MPa

Beton z dodatkiem popiołu osiągnął wysoką wytrzymałość. W trakcie badania próbki 90-dniowej, kostki miały charakter wybuchający. Pod kątem wytrzymałości na ściskanie, 90 – dniowy beton osiągnął klasę C80/95.



Rys. 3.38. Średnia wytrzymałość betonu z dodatkiem żużla, MPa

Beton z dodatkiem żużla osiągnął niższą wytrzymałość niż beton z dodatkiem popiołu. Pod kątem wytrzymałości beton z dodatkiem żużla zaklasyfikowano jako C55/67. Wytrzymałość z dodatkiem obu odpadów w betonie przedstawiono na Rys. 3.39.



Rys. 3.39. Średnia wytrzymałość betonu z dodatkiem żużla i popiołu, MPa

Beton z dodatkiem popiołu i żużla osiągnął podobną wytrzymałość, co beton z dodatkiem popiołu. Beton zaklasyfikowano jako C70/85. Największy wpływ na wytrzymałość betonu ma kruszywo – żużel. Jednak pomimo zmniejszenia wytrzymałości, beton również posiada mniejszą masę ze względu, iż żużel zaklasyfikowano jako kruszywo lekkie sztuczne (z recyklingu).

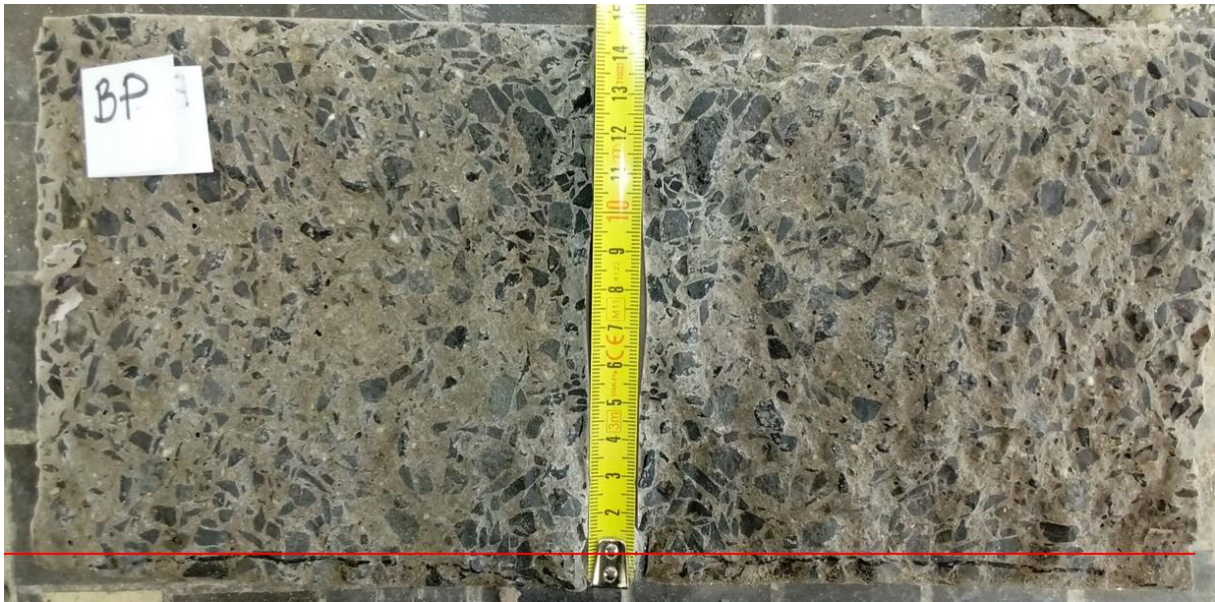
W Tab. 3.34 przedstawiono badanie mrozoodporności betonu napowietrzonego bez obecności soli. Próby betonowe z dodatkiem odpadów zważono przed badaniem, a następnie po 150 cyklach zamarzania.

Badanie wykazało, że wytworzone betonu z dodatkiem żużla, popiołu oraz żużla i popiołu są mrozoodporne.

Beton z dodatkiem żużla oraz beton z dodatkiem popiołu przebadano pod kątem szczelności. Głębokość penetracji wykonano zgodnie z normą EN 12390 - 8: 72 godzin przy 5 bar \leq 30 mm. Betony wykazały wysoką szczelność, gdzie głębokość penetracji wody nie przekroczyła 10 mm. Na Rys. 3.40 i Rys. 3.41 przedstawiono badanie głębokości penetracji w betonach z dodatkiem popiołu lotnego oraz żużla.

Tab. 3.34. Badanie betonów na mrozoodporność bez obecności soli

Nr i nazwa próby	Masa próby przed badaniem, g	Masa próby po 150 cyklach badania mrozoodporności, g	Zmiana, %
BNB			
1	7449	7444	0,067123
2	7620	7614	0,07874
3	7664	7634	0,391441
4	7539	7535	0,053057
5	7505	7497	0,106596
BN			
1	7861	7854	0,089047
2	7995	7984	0,137586
3	7867	7862	0,063557
4	7948	7938	0,125818
5	7917	7908	0,113679
N			
1	8187	8176	0,134359
2	8183	8168	0,183307
3	8173	8162	0,13459
4	8131	8127	0,049194
5	8287	8283	0,048268
6	8122	8111	0,135435



Rys. 3.40. Badanie głębokości penetracji betonu z dodatkiem żużla



Rys. 3.41. Badanie głębokości penetracji betonu z dodatkiem żużla

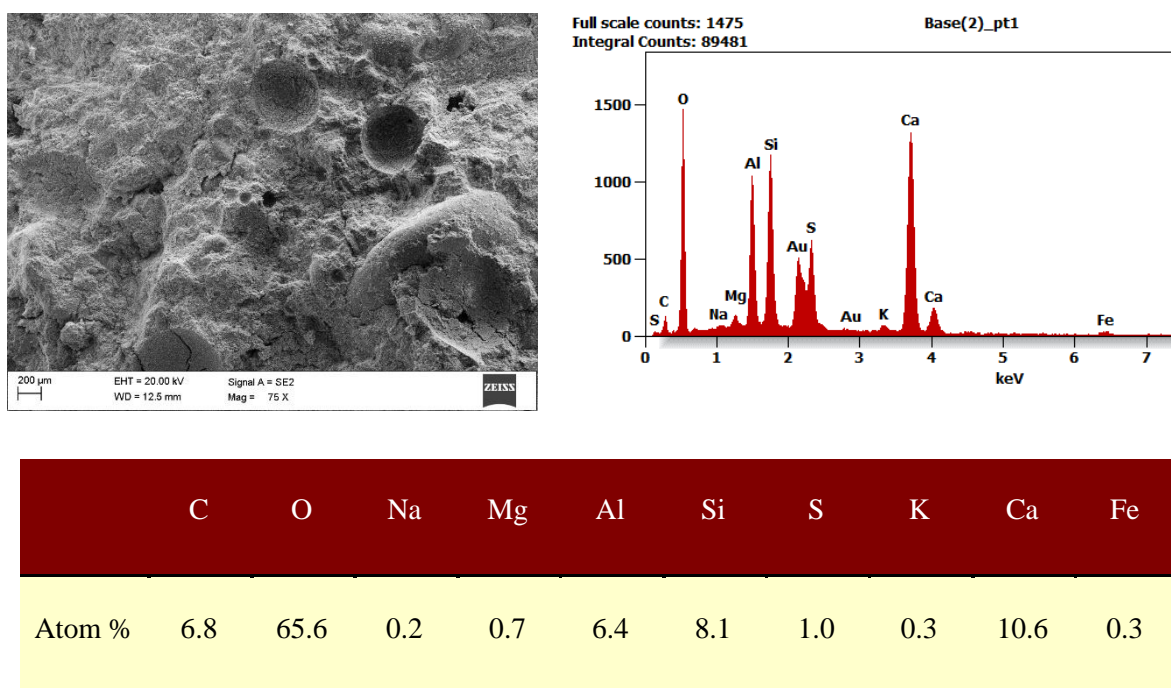
3.4. Diagnostyka wytworzonego betonu na podstawie badania struktury.

Przedmiotem badań był popiół lotny, żużel oraz cement CSA i jego połączenie z procesem hydratacji cementu portlandzkiego [217]–[220]. Cement CSA zawiera ye’elimitę i belit jako podstawowe fazy dostępne dla procesu hydratacji. Eliminacja w reakcji hydratacji tworzy monosiarczan glinianu wapnia ($C_4A\$H_{12}$) i wodorotlenek glinu (AH_3). W obecności gipsu, który jest źródłem siarczany wapnia, produktem reakcji hydratacji jest ettringit - trójsiarczan

glinianu wapnia ($C_6A\$_3H_{32}$) i wodorotlenek glinu (AH_3). Gdy więcej wodorotlenku wapnia jest dostępnych do reakcji, powstaje tylko ettringit. Ettringit odpowiada za wczesną wytrzymałość i zmniejszenie skurczu (a nawet ekspansji) kompozytów cementowych CSA. Belit reaguje wolniej iw obecności AH_3 tworzy się starlingit (C_2ASH_8). Jeśli AH_3 nie jest dostępny, może również powstać faza CSH i wodorotlenek wapnia (CH). CH przyspiesza reakcję ye'elimite z wodą. Belite odpowiada za długotrwałą wytrzymałość cementów CSA. Produkty hydratacji cementu portlandzkiego to głównie faza CSH, wodorotlenek wapnia (CH), a także ettringit we wczesnych stadiach hydratacji.

Analizy SEM i EDS wykonano dla próbki referencyjnej, z popiołem lotnym i żużlem. Próbki dojrzewały przez 28 dni w wodzie o temperaturze 20°C, następnie suszono i rozbijano. Próbki zostały potraktowane cienką warstwą złota dla lepszej przepuszczalności. Piki złota na widmie EDS są obecne, ale usunięte z tabel ze składem atomowym.

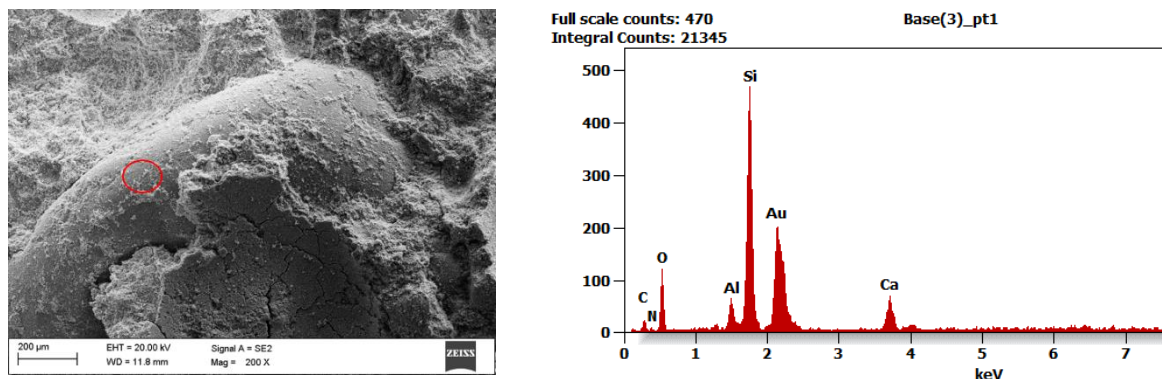
Na Rys. 3.42 przedstawiono widok ogólny obrazu SEM i analizę EDS całego obszaru widocznego na obrazie SEM dla próbki referencyjnej.



Rys. 3.42. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba referencyjna

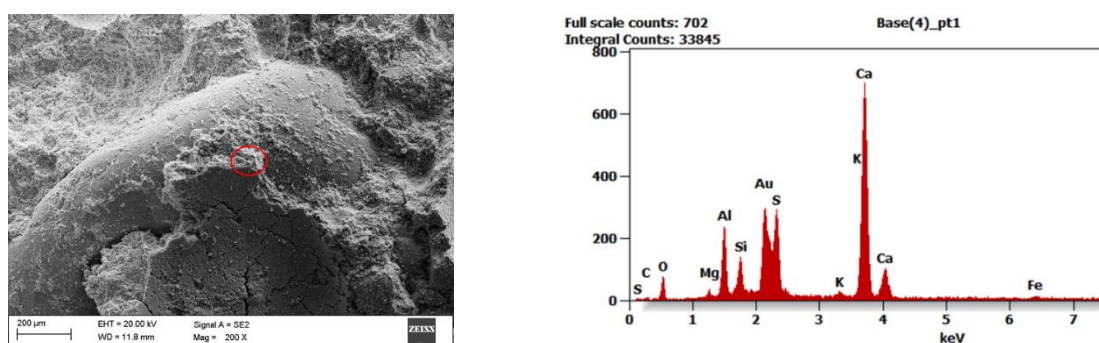
Do przygotowania kompozytów użyto mieszanki cementów CEM I i CSA, dlatego trudno jest wyodrębnić odrębne produkty hydratacji, ale podjęto próbę. W próbce referencyjnej

stwierdzono obecność cząstek piasku opłaszczonych fazami CSH i CASH. Przykłady przedstawiono na Rys. 3.43, Rys. 3.44, Rys. 3.45, Rys. 3.46. Fazy CSH i CASH wypełniają większość obszaru próbek. Występuje również wtórnie powstały ettringit w postaci cienkich igieł.



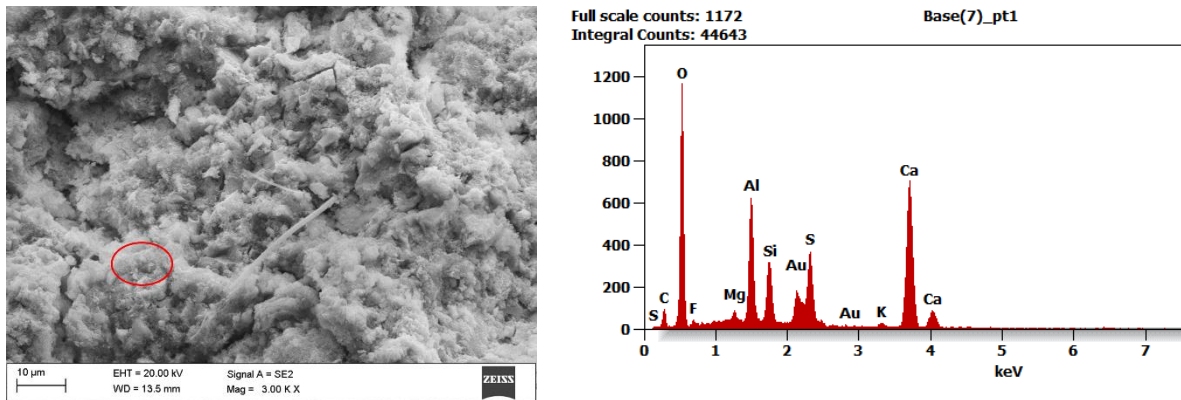
	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>
Atom %	13.6	5.0	47.3	2.5	27.2	4.4

Rys. 3.43. Cząstka piasku pokryta fazami CSH i CASH w próbce referencyjnej

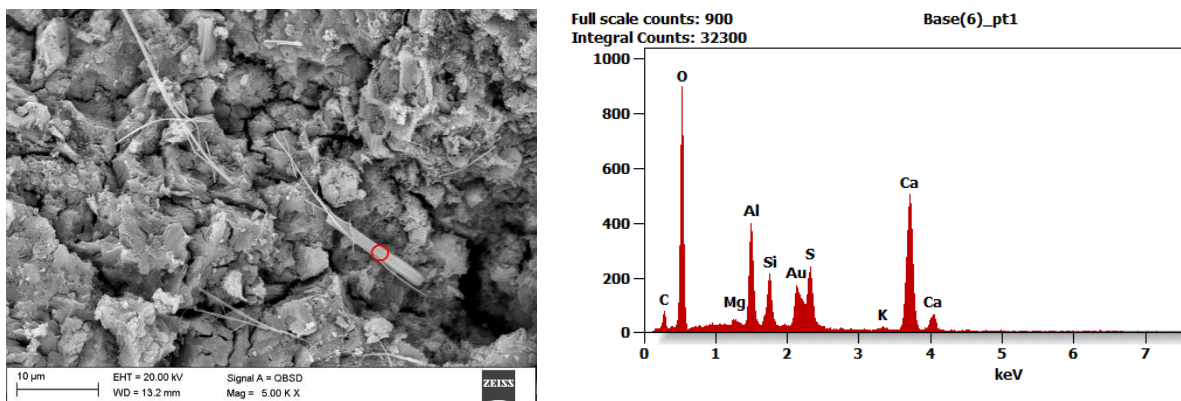


	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Atom %	3.4	43.8	0.9	9.4	5.2	2.2	0.5	33.4	1.2

Rys. 3.44. Fazy CSH i CASH pokrywające cząstkę piasku w próbce referencyjnej

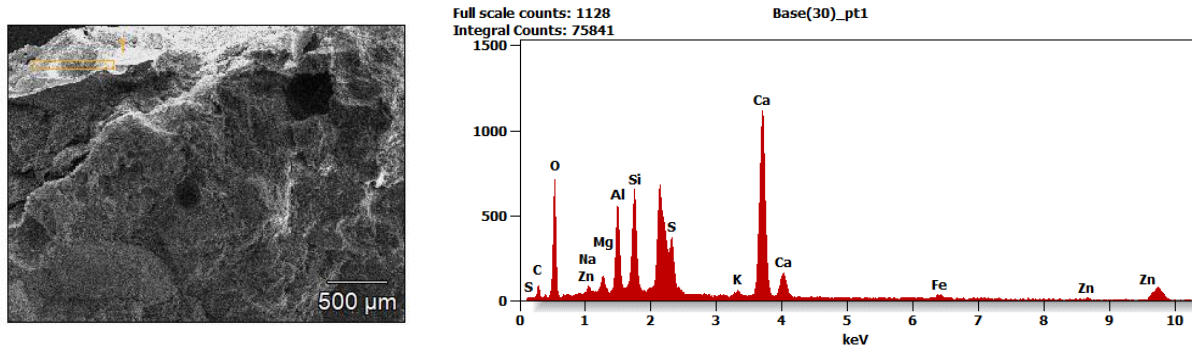


Rys. 3.45. Fazy CSH i CASH w próbce referencyjnej



Rys. 3.46. Ettringit w próbce referencyjnej

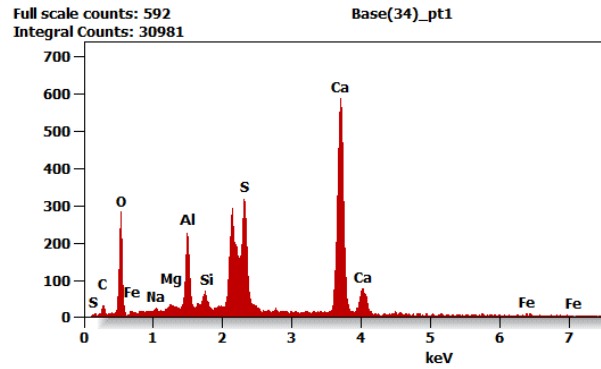
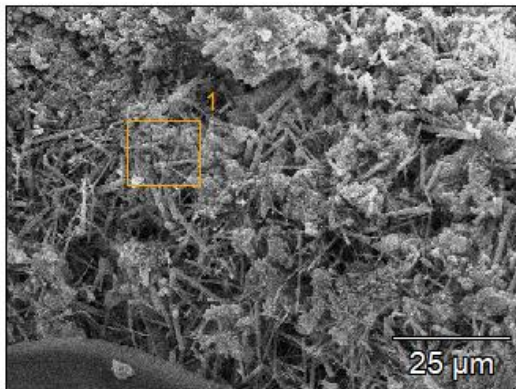
Na Rys. 3.47 przedstawiono widok ogólny obrazu SEM i analizę EDS całego obszaru widocznego na obrazie SEM dla próbki z żuzłem. Na obrazie zauważa się ostre krawędzie żuzła, które różnią się od okrągłych krawędzi piasku.



	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
<i>Atom, %</i>	8.1	54.9	4.8	0.7	3.3	20.0	0.0	0.4	7.8

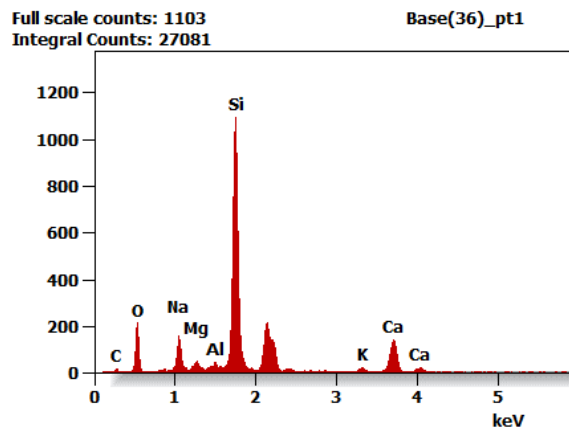
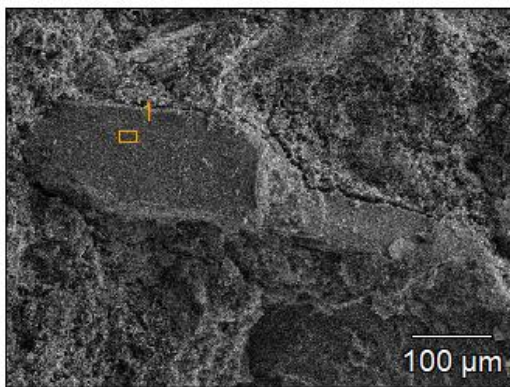
Rys. 3.47. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba z żużlem

Próba zawierająca żużel jako zamiennik żużla różni się od próby referencyjnej. Cząsteczki żużla oraz fazy CSH i CASH zajmują większość obserwowanego obszaru, co pod tym kątem wskazuje na neutralny wpływ żużla jako zamiennika kruszywa. Na Rys. 3.48 przedstawiono ettringit. W próbce występują również pierwiastki takie jak wapń, siarka i aluminium. Na Rys. 3.49 przedstawiono ziarno krzemu. Na Rys. 3.50 przedstawiono zanieczyszczenia w próbce.



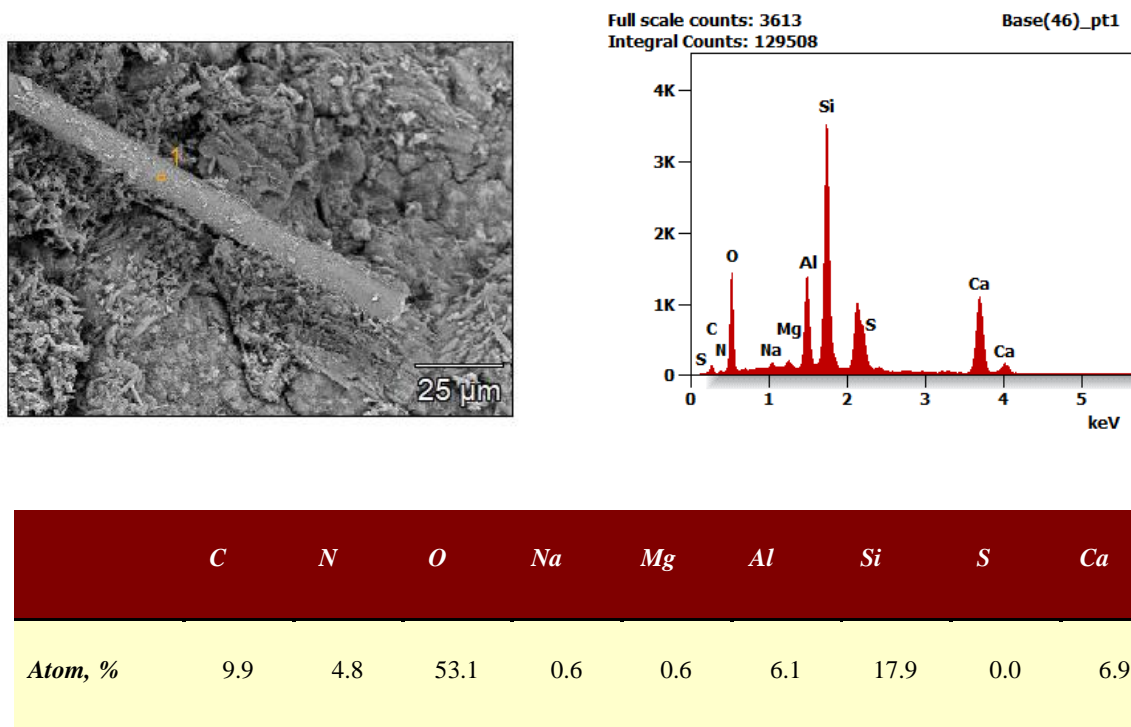
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
<i>Atom, %</i>	4.9	66.5	0.4	0.6	5.2	1.3	2.3	18.6	0.4

Rys. 3.48. Ettringit w próbce z żużlem



	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
<i>Atom, %</i>	4.0	47.0	7.4	1.4	0.6	33.3	0.6	5.6

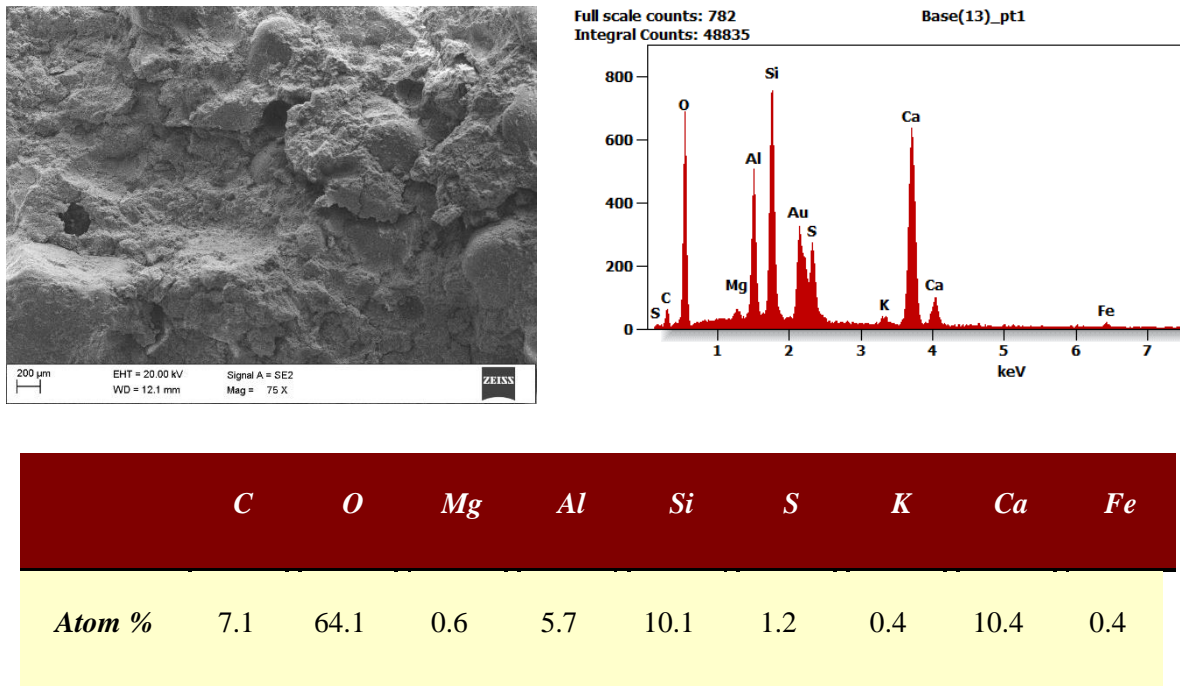
Rys. 3.49. Ziarno krzemu w próbce z żużlem



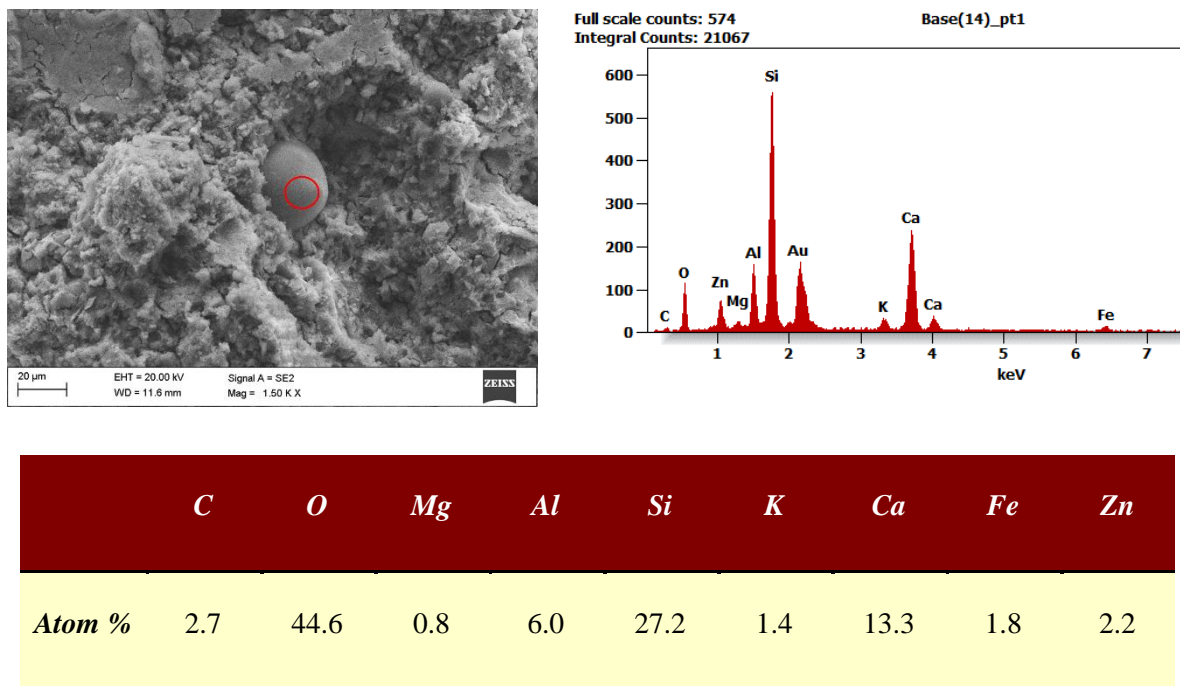
Rys. 3.50. Zanieczyszczenie z żużla zawarte w próbce, w które skład wchodzi aluminium, wapń, siarka, krzem i magnez

Na Rys. 3.51 przedstawia się widok ogólny obrazu SEM i analizę EDS całego obszaru widocznego na obrazie SEM dla próbki z popiołem lotnym. Ze względu na niewielką ilość popiołu lotnego analiza EDS dała podobne wyniki dla próbek referencyjnej i z popiołem lotnym.

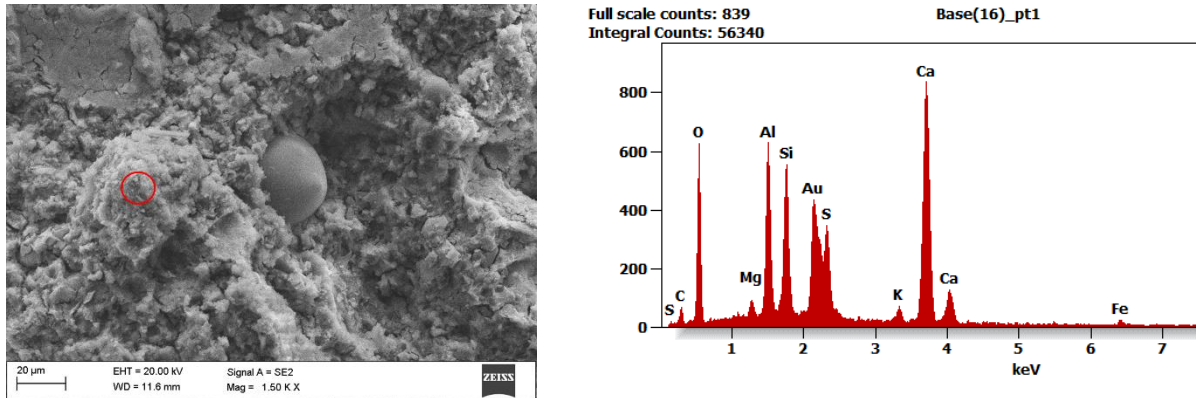
Próbka zawierająca popiół lotny ma podobny wygląd jak próbka referencyjna. Jest to spowodowane niewielką ilością odpadów i jest pożądane, ponieważ dowodzi, że dodatek popiołu lotnego nie zmienia morfologii matrycy cementowej. Cząsteczki piasku oraz fazy CSH i CASH zajmują większość obserwowanego obszaru (Rys. 3.52, Rys. 3.53). W próbce stwierdzono obecność cynku i tytanu pochodzących z popiołu lotnego (Rys. 3.54, Rys. 3.55).



Rys. 3.51. SEM i analiza EDS. EDS obejmuje cały widoczny obszar - próba z popiołem lotnym

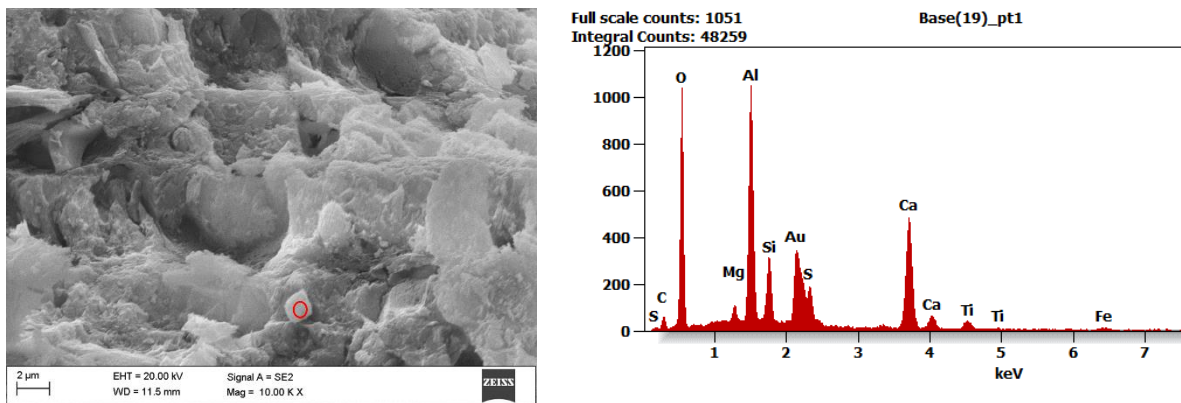


Rys. 3.52. Obecność cząstek piasku i cynku w próbce z popiołem lotnym



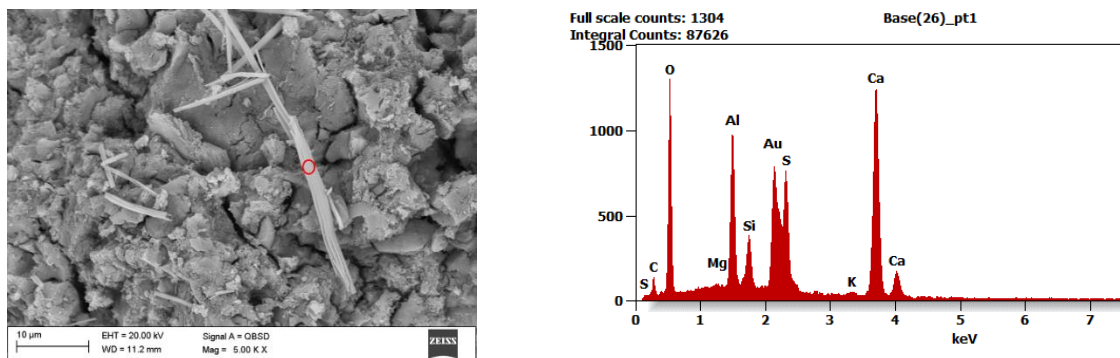
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Atom %	6.3	58.2	0.8	7.1	6.4	4.6	0.7	13.2	0.4

Rys. 3.53. Fazy CSH i CASH w próbce z popiołem lotnym



	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>
Atom %	7.9	68.0	0.9	11.6	4.0	0.0	6.5	0.6	0.4

Rys. 3.54. Ślady tytanu w próbce z popiołem lotnym



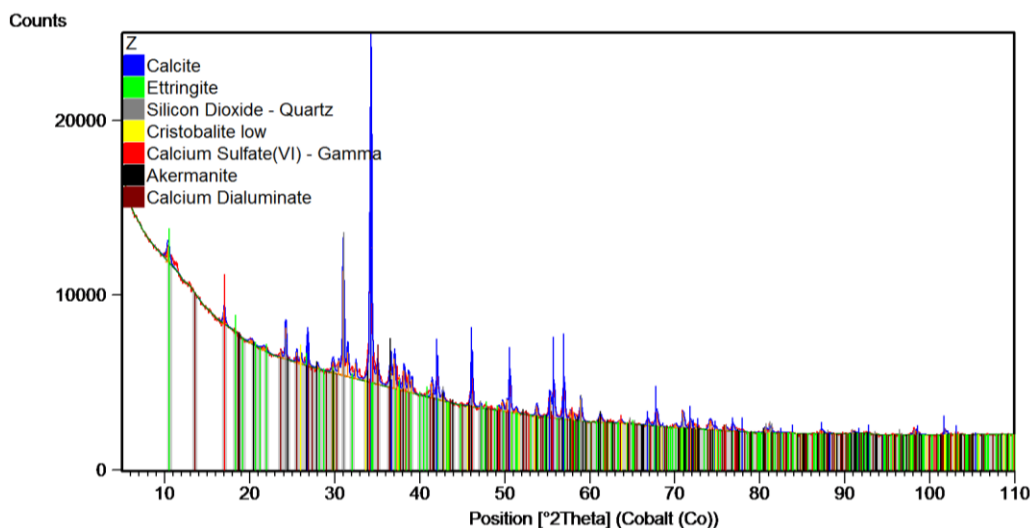
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
<i>Atom %</i>	6.9	65.5	0.2	6.4	2.1	5.6	0.2	10.8

Rys. 3.55. Ettringit w próbce z popiołem lotnym

Na dyfraktogramie rentgenowskim próbki z dodatkiem żużla w zakresie niskich kątów 2θ zaznacza się podniesienie tła, będące efektem obecności substancji amorficznej w badanym preparacie. Zarejestrowano również linie dyfrakcyjne od faz krystalicznych: Kalcyt, Etryngit, Dytlenek krzemu (kwarc), Krystobalit niski, Siarczan (VI) wapnia – gamma, Akermanit oraz $Al_2Ca_1O_4$. Możliwe jest również występowanie innych faz, których udział ilościowy jest niższy niż próg detekcji metody. Zarejestrowane na dyfraktogramie linie dyfrakcyjne od faz krystalicznych, ze względu na wysoką zawartość substancji amorficznej, charakteryzują się niską intensywnością w odniesieniu do poziomu tła. Parametry zidentyfikowanych faz zestawiono w Tab. 3.55, a na Rys. 3.56 przedstawia się dyfraktogram rentgenowski próbki z żużlem.

Na dyfraktogramie rentgenowskim próbki zawierającej popiół lotny w zakresie niskich kątów 2θ widać bardzo wyraźne podniesienie tła, co jest wynikiem obecności w badanej próbce substancji amorficznej. Większość z nich to fazy C-S-H i C-A-S-H – standardowe wyniki procesu hydratacji OPC i CSA. Zarejestrowano również linie dyfrakcyjne z faz krystalicznych: kalcytu, ettringitu, ditlenku krzemu (kwarc) i hydrokalumitu. Zidentyfikowane fazy krystaliczne są charakterystycznymi produktami hydratacji OPC i CSA. Nie ma widocznej znaczącej różnicy spowodowanej obecnością popiołu lotnego. Jedynie pewna ilość węgla zatopionego w kalcytynie może pochodzić z filtrów węglowych stosowanych do oczyszczania popiołów w procesie technologicznym. Możliwe jest również

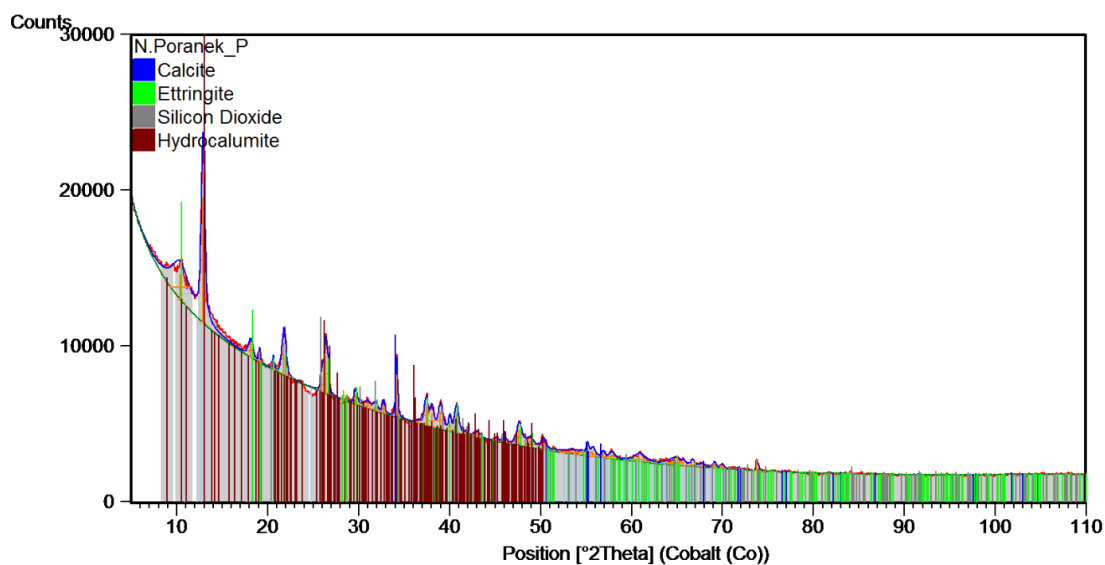
występowanie innych faz, których udział ilościowy jest mniejszy niż próg wykrywalności metody. Linie dyfrakcyjne zarejestrowane na dyfraktogramie z faz krystalicznych, ze względu na dużą zawartość substancji amorficznej, charakteryzują się małą intensywnością. Parametry zidentyfikowanych faz zestawiono w Tab. 3.36 i Rys. 3.57.



Rys. 3.56. Dyfraktogram rentgenowski próbki z żużlem

Tab. 3.35. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki z żużlem

Składnik	Kod referencyjny	Formuła chemiczna	Kryształ	Grupa	Nr grupy
Kalcyt	98-016-6364	$C_1Ca_1O_3$	Sześciokątny	R -3 c	167
Ettringit	98-002-7039	$H_{64}Al_2Ca_6O_{50}S_3$	Sześciokątny	P 63/m c m	193
Dwutlenek krzemu - kwarc	98-016-8355	O_2Si_1	Sześciokątny	P 31 2 1	152
Krystobalit niski	98-007-5302	O_2Si_1	Tetragonalny	P 41 21 2	92
Siarczan Wapnia (VI) Gamma	98-008-6316	$Ca_1O_4S_1$	Sześciokątny	P 62 2 2	180
Akermanit	98-002-0391	$Al_{0.41}Ca_{1.53}Fe_{0.16}Mg_{0.39}Na_{0.51}O_7Si_2$	Tetragonalny	P -4 21 m	113
Dialuminian wapnia	98-015-7457	$Al_2Ca_1O_4$	Sześciokątny	P 63	173



Rys. 3.57. Dyfraktogram rentgenowski próbki z popiołem lotnym

Tab. 3.36. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych dla próbki z popiołem lotnym

Składnik	Kod referencyjny	Formuła chemiczna	Kryształ	Grupa	Nr grupy
Kalcyt	98-016-9924	$C_1Ca_1O_3$	Sześciokątny	R -3 c	167
Ettringit	98-002-7039	$H_{64}A_12Ca_6O_5O_3S_3$	Sześciokątny	P 63/m c m	193
Dwutlenek krzemu	98-007-5659	O_2Si_1	Jednoskośny	C 1 2 1	5
Hydrokalumit	98-006-3251	$C_1H_{43.2}Al_4Ca_8Cl_2O_{36.6}$	Jednoskośny	P 1 2/c 1	13

4. UPS Z ITPOK W GOZ

Zasady GOZ dotyczą minimalizowania ilości odpadów oraz zużywania zasobów w sposób zrównoważony. Wprowadzanie GOZ wspomogę osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku. Spalanie jako proces termicznego przekształcania odpadów wpisuje się w GOZ ponieważ pozwala na odzysk energii z odpadów zmieszanych lub nienadających się do recyklingu. Jednakże w trakcie termicznego przekształcania powstają UPS. Zawrócenie do obiegu UPS z ITPOK wydłuża cykl życia odpadów wcześniej przetworzonych termicznie oraz pozwala na zmniejszenie wydobycia surowców naturalnych, zmniejszenia ilości składowanych odpadów na składowiskach oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych związanych z m.in. transportem oraz wydobyciem surowców, jak i podczas produkcji wysokoemisyjnego i energochłonnego klinkieru. Zawrócenie UPS z ITPOK ma nie tylko korzyści środowiskowe, ale również korzyści społeczne oraz ekonomiczne:

Zagospodarowanie UPS z ITPOK przynosi wiele korzyści środowiskowych:

- Redukuje ilość składowanych odpadów. Popioły lotne zestalane są w monolity, a więc ich wykorzystanie również redukuje ilość środków chemicznych oraz materiałów wiążących wykorzystywanych do produkcji monolitów.
- Ogranicza ślad węglowy, co obliczono w ramach pracy. Ponadto, stosowanie UPS z ITPOK pozwala na zmniejszenie wydobycia surowców naturalnych wykorzystywanych do produkcji mieszanek budowlanych. Stosowanie UPS zmniejsza również emisję dwutlenku węgla związaną z transportem odpadów.

Zagospodarowanie UPS z ITPOK może przynieść również szereg korzyści finansowych:

- Oszczędność kosztów składowania (oraz transportu).
- Uzyskanie przychodów z recyklingu. Odpowiednia waloryzacja żużla pozwala na odzyskanie metali żelaznych i żelaznych oraz poprawę jakości żużla, który wówczas jest bardziej wartościowym surowcem na rynku.
- Oszczędność na kosztach produkcji mieszanki budowlanej – wykorzystanie UPS jako surowców wtórnych.
- Unikanie kar finansowych, odpisy od podatków lub korzystanie z ulg. W zależności od kraju istnieją przepisy, które promują wprowadzanie innowacji oraz działanie zgodnie z zasadami GOZ, np. polskie firmy, które inwestują w rozwój mogą korzystać ze specjalnych ulg podatkowych [221].

- Poprawa wizerunku firmy, lepszy marketing, PR (ang. Public Relations) oraz CSR (Corporate Social Responsibility). Firmy, które prowadzą odpowiedzialną politykę gospodarowania odpadami, mogą zyskać na pozytywnym wizerunku i reputacji, co może wpłynąć na poziom sprzedaży i zwiększyć lojalność klientów oraz zatrudniać lepszy profil pracownika.
- Ponadto wprowadzanie GOZ wpływa na zwiększenie PKB, a dobra koniunktura gospodarcza przekłada się na lepsze funkcjonowanie biznesów.

Zagospodarowanie UPS z ITPOK ma szereg korzyści społecznych:

- Ochrona zdrowia i życia człowieka poprzez ochronę środowiska.
- Zwiększenie miejsc pracy poprzez wdrażanie GOZ oraz wzrost gospodarczy przyczyniają się do dobrobytu społeczeństwa. W przypadku zagospodarowania UPS z ITPOK w budownictwie wzrasta również potrzeba tworzenia miejsc pracy dla specjalistów i inżynierów.
- Proces ten wpływa pozytywnie na zwiększenie świadomości ekologicznej społeczeństwa.

Podsumowując, zawrócenie UPS z ITPOK jest zgodne z założeniami GOZ. Waloryzacja żużla pozwala na odzyskanie metali żelaznych i nieżelaznych oraz ich późniejszy recykling. Proces waloryzacji umożliwia również wykorzystanie żużla z ITPOK w branży budowlanej. Waloryzacja stabilizuje chemicznie żużel oraz oczyszcza go z zanieczyszczeń (z metali, które w betonie mogą reagować chemicznie i powodować np. pęcznienie i niszczenie betonu). Jakość i ilość żużla uwarunkowana jest składem morfologicznym wsadu (odpadów komunalnych i ewentualnie dodatków, tj. paliwa z odpadów, odpady wielkogabarytowe, etc.) oraz procesem spalania (tj. temperatura, czas przebywania na ruszcie, ilość powietrza).

5. PRZYGOTOWANIE MIESZANEK BUDOWLANYCH

Popiół lotny z ITPOK powstaje w systemie gazów odlotowych i wychwytywany jest na filtrach workowych. Jakość i ilość popiołu lotnego również uwarunkowana jest procesem spalania, składem morfologicznym wsadu oraz ilością reagentów zastosowanych w procesie oczyszczania gazów odlotowych.

Przedstawione badania w pracy wykazały możliwość zagospodarowania UPS z ITPOK w betonie. Przedstawiono możliwość wykorzystania popiołu lotnego jako dodatek inne niż klinkier nieaktywne typu II oraz wykorzystanie żużla jako kruszywa lekkiego sztucznego. Popiół denny zalecono zawrócić ponownie do obiegu, a po termicznym przekształceniu zostanie od wbudowany w żużel i popiół lotny. Procedura postępowania z żużlem różni się od procedury postępowania z popiołem lotnym. W mieszankach zastosowano mieszaninę cementów CSA oraz CEM I, aby uzyskać kompozyt bezskurczowy lub wykazujący niską ekspansję. Cement CSA charakteryzuje się szybszym czasem wiązania, dlatego dodano składniki opóźniające wiązanie, tj. domieszka opóźniająca oraz $C_6H_8O_7$. Wykorzystane domieszki poprawiają również właściwości betonu oraz procesy zachodzące podczas wiązania i twardnienia mieszanki. W mieszance wykorzystano również zeolit, który wykazuje cechy immobilizujące zanieczyszczenia. Dodanie domieszek i dodatków poprawiło szczelność betonów. Stosunek w/c mieszanek wynosi 0,5.

W celu przygotowania mieszanek należy składniki suche betonu po zważeniu wymieszać w mieszarce lub betoniarce. Pozwoli to na ujednoczenie składników oraz późniejszy prawidłowy rozkład ziaren, co zapewni lepszą wytrzymałość i trwałość betonu. Następnie dodać $C_6H_8O_7$ do wody zarobowej i rozpuścić mieszając. Następnie dodać resztę składników płynnych. Całość po dokładnym zmieszaniu przenieść do form uprzednio posmarowanych preparatem antyadhezyjnym, dzięki czemu rozformowanie form jest ułatwione i zmniejsza się ryzyko uszkodzenia prób w trakcie rozformowywania.

Po wykonaniu mieszanki oraz jej zaformowaniu beton należy pielęgnować – polewać lub moczyć w wodzie o temperaturze pokojowej przez minimum 24h w związku z wydzielanym ciepłem podczas procesu hydratacji. Pielęgnacja betonu wpływa na jego strukturę oraz wydzielenie się odpowiedniej ilości faz, przez co matryca betonu jest mniej spękana oraz wykazuje mniejszą podatność na spękanie z upływem czasu. Pielęgnacja betonu jest kluczowa, aby zapewnić trwałość betonu.

Zgodnie z przedstawioną instrukcją, w pracy doktorskiej opracowano 3 składy betonów:

- **Beton z żużlem:** W celu przygotowania mieszanki betonowej z żużlem należy wykorzystać żużel waloryzowany. Waloryzacja żużla odbywa się na ITPOK. Aby przeprowadzić waloryzację, żużel należy schłodzić wodą, następnie wysuszyć i odseparować metale żelazne i nieżelazne. W celu uzyskania pożądanej frakcji żużel należy zmielić. Oczyszczony żużel z metali należy sezonować przez minimum 2 tygodnie na powietrzu pod zadaszeniem. Miejsce do waloryzacji żużla należy wyposażyć w system odprowadzania ewentualnych odcieków. Tak ustabilizowany chemicznie żużel można przeznaczyć do wykorzystania w betonie. Przed dodaniem żużla do betonu należy go namoczyć wodą minimum przez 12 h. Namoczenie żużla zapewni pielęgnację wewnętrzną betonu oraz pozwoli uniknąć nagłej zmiany konsystencji podczas mieszania reszty składników. Poprawi również hydratację cementu. W celu uzyskania poprawnego rozkładu kruszywa (co określono poprzez krzywą uziarnienia) oraz zwiększenia wytrzymałości mieszanki należy mieszać bazalt z żużlem. Żużel powinien stanowić 30% masy betonu. Celem poprawy urabialności należy dodać superplastyfikator w ilości 0,1% masy betonu. W mieszankach powinno wykorzystać się domieszkę opóźniającą wiązanie oraz $C_6H_8O_7$ w ilości 0,3% masy betonu każda. Składy betonów napowietrzonych należy wzbogacić o domieszkę napowietrzającą w ilości 0,02% masy betonu. Betony napowietrza się w celu poprawy mrozoodporności.
- **Beton z popiołem lotnym:** W celu przygotowania mieszanki betonowej z popiołem lotnym go porać bezpośrednio z instalacji do oczyszczania gazów odlotowych na zakładzie ITPOK. Popiół lotny należy stosować jako dodatek nieaktywny do klinkieru typu II w ilości 0,5% masy cementu. W betonie należy wykorzystać bazalt jako kruszywo grube, które poprawi wytrzymałość betonu w ilości 59% masy betonu oraz piasek jako kruszywo drobne w ilości 15,8% masy betonu. Ponadto należy dodać zeolit (frakcję pylistą), który ma właściwości immobilizujące zanieczyszczenia w ilości 2,3% masy betonu. Domieszkę opóźniającą należy dodać w ilości 0,3% masy betonu, natomiast $C_6H_8O_7$ w ilości 0,17% masy betonu. Superplastyfikator powinien być dodany w ilości 0,1%. Beton napowietrzony należy wzbogacić o domieszkę napowietrzającą.
- **Beton z popiołem i żużlem:** W celu przygotowania mieszanki betonowej z żużlem i popiołem należy wykonać procedurę przygotowującą żużel do wykorzystania w

betonie opisaną w pierwszym podpunkcie (Beton z żużel). W celu przygotowania popiołu lotnego należy wykonać procedurę opisaną w podpunkcie drugim (Beton z popiołem lotnym). W dalszym kroku składniki suche również należy mieszać, przy czym kruszywo powinien stanowić: żużel w ilości 17,2% masy betonu, bazalt 29,3% oraz piasek 15,9%. Udział popiołu lotnego powinien zostać na poziomie 0,5% masy betonu, a cementu CSA na poziomie 10,6% i CEM I na poziomie 3,4% masy betonu. Domieszka opóźniająca powinna zostać dodana w ilości 0,3% masy betonu, superplastyfikator w ilości 0,2% oraz $C_6H_8O_7$ w ilości 0,2% masy betonu. Beton napowietrzony powinien zostać wzbogacony o domieszkę napowietrzającą w ilości 0,02% masy betonu.

6. ANALIZA ŚRODOWISKOWA I BADANIE FITOTOKSYCZNOŚCI

Szukanie nowych rozwiązań dotyczących wykorzystania odpadów w budownictwie wpisuje się również w pakiet Fit For 55. Pakiet ten jest zbiorem aktów legislacyjnych i nowelizacji mających pomóc UE zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych o co najmniej 55% w porównaniu z poziomem z 1990. Cel ma zostać osiągnięty do 2030, natomiast neutralność klimatyczna Europy do 2050. Cele te są wiążące dla państw członkowskich. W skład pakietu wchodzi m.in. graniczny podatek węglowy (CBAM). Są to przepisy mające na celu zapobiec ucieczce emisji, czyli takim sytuacjom, podczas których firmy wyprowadzają wysokoemisyjną produkcję do państw mających niższe standardy emisyjne i klimatyczne. Opłata ma na celu ograniczenie światowej emisji [223]. Objęła ona m.in. cement, którego zużycie w niniejszym opracowaniu jest obniżane, w związku z dodaniem do mieszanki popiołów lotnych. CBAM zapobiega ucieczce emisji, natomiast rosnące EU ETS (Unijny system handlu uprawnieniami do emisji) mają motywować przedsiębiorstwa do obniżania emisji [224].

Analiza środowiskowa obejmuje badanie wymywalności zanieczyszczeń z wytworzonych betonów oraz badanie stopnia immobilizacji zanieczyszczeń i określenia spełnienia norm środowiskowych. Analiza środowiskowa obejmuje również obliczenie śladu węglowego wytworzonej mieszanki, a następnie porównaniu jest z konwencjonalną mieszanką oraz składowanymi UPS z ITPOK. W zakres niniejszej analizy środowiskowej wchodzi także badanie toksyczności i wpływ na organizm roślinny – badanie fitotoksyczności.

W skład analizy cyklu życia LCA (ang. Life Cycle Assessment) wchodzi analiza środowiskowa (ang. environmental, E-LCA), kosztowa (ang. Life Cycle Costing, LCC) oraz socjalna (social, S-LCA). LCA jest metodą stosowaną do oceny wpływu produktu lub procesu na środowisko. Normy dotyczące LCA to ISO 14040 oraz ISO 14044. Analiza ma na celu określenie wpływu na środowisko w zadanej jednostce funkcjonalnej (np. 1kg) oraz zakresie, np. Cradle-to-cradle, cradle-to-gate lub gate-to-gate, co oznacza od kołyski, aż po grób, od kołyski do bramy lub od bramy do bramy. LCA określa numerycznie wpływ na środowisko, dzięki czemu wybrane scenariusze mogą zostać zestawione. LCA jest kluczowym narzędziem do określania działań i kierunku badań w większości sektorów gospodarczych, w których aspekt środowiskowy ma szczególnie negatywny wpływ na środowisko. Do branż powodujących degradację środowiska należy m.in. budownictwo, górnictwo i wydobywanie oraz energetyka.

Wpływ przemysłu budowlanego na środowisko opisano we wstępie pracy. W związku z negatywnym wpływem na środowisko przemysłu budowlanego na różnych płaszczyznach (wysokiej emisji, energochłonności, zanieczyszczenia wody i powietrza oraz generowanie odpadów) wprowadzono na rynku europejskim deklaracje środowiskowe. Wg PN-EN ISO 14020 stosuje się to 3 różne typy EDP (Environmental Product i Declaration – pl. deklaracja środowiskowa). Deklaracje zgodne są z PN-EN 14025, czyli normą służą określeniu ilościowej charakterystyki wyrobu w cyklu życia, w ustalonym zakresie PN-EN 15804 [222]. Norma PN-EN 15804 [224] dotyczy zrównoważonych obiektów budowlanych, której wskaźniki są wymagane w EDP dla wyrobów budowlanych. W jej skład wchodzi: potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP), potencjał niszczenia warstwy ozonowej (ODP), potencjał tworzenia ozonu fotochemicznego (POCP), potencjał zakwaszenia (AP), potencjał eutrofizacji (EP), potencjał wyczerpania abiotycznego (dla zasobów niekopalnych) (ADPE), potencjał wyczerpania abiotycznego (dla zasobów kopalnych) (ADPF) [225].

Kategorie wpływu z normy budowlanej PN-EN 15804 są tożsame z kategoriami oceny cyklu życia tj. globalne ocieplenie, uszczuplenie warstwy ozonowej, zakwaszanie gleby i wody, eutrofizacja, fotochemiczne tworzenie ozonu, uszczuplenie zasobów abiotycznych czy zużycie wody pitnej lub wytwarzanie szkodliwych odpadów [223].

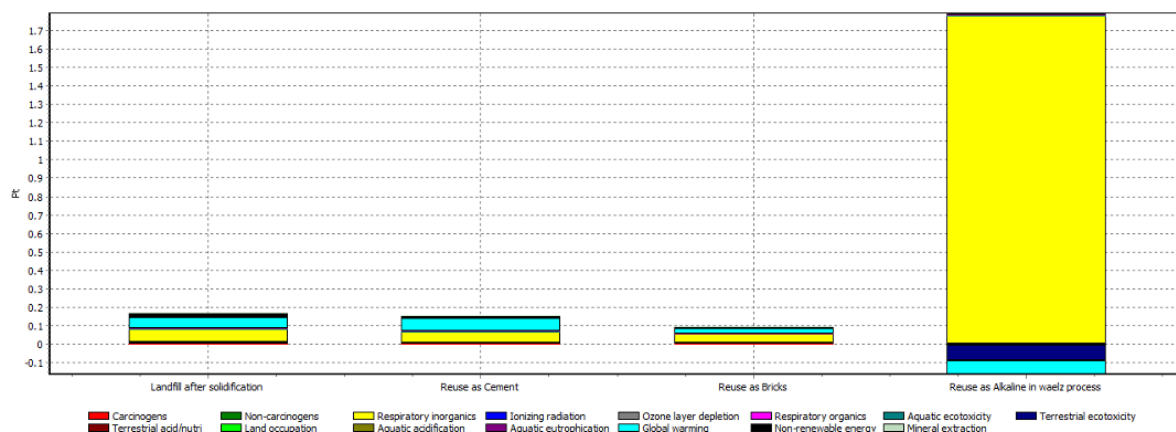
Niniejsza ocena 4 przedstawionych scenariuszy będzie dotyczyć dwóch kategorii oddziaływania: **ślądu węglowego** (potencjał globalnego ocieplenia) wyrażanego w jednostce kg CO₂ eq oraz **uszczuplenia zasobów abiotycznych**. Dla weryfikacji ślądu węglowego zasady określone są w normie ISO 14067. Dla zasobów abiotycznych opracowane są wskazania tożsame z ISO 14040-44, PAS 2050 (Publicly Available Specification), BP X30 [224], Protokół WRI/WBCSD GHG, ISO 14025, ISO 14067, etc.

W celu oszacowania wpływu na środowisko popiołu lotnego oraz żużla w kategorii ślądu węglowego oraz uszczuplenia zasobów abiotycznych, przeprowadzono studium literatury. Pierwsza część analizy literatury dotyczy ślądu węglowego, a druga uszczuplenia zasobów abiotycznych. Wybrano ślad węglowy, który wyrażony jest w ekwiwalencie kg CO₂. Emisja dwutlenku węgla jest obecnie jednym z podstawowych tematów dyskusji na forum politycznym i gospodarczym. Wprowadzone regulacje prawne oraz pakiety mają na celu ograniczenie emisyjności, dlatego istotne jest wskazanie, w którym miejscu produkcji lub który produkt ma największy ślad węglowy, aby móc ukierunkować badania, na najbardziej newralgiczny punkt produkcji lub produktu. Kategorię uszczuplenia zasobów abiotycznych

wybrano ponieważ beton głównie wytwarzany jest z kruszyw naturalnych. Do produkcji cementu również wykorzystywane są kruszywa naturalne. Skład betonu opisano w powyższej części niniejszej pracy. Wytworzenie betonu w Azji i Chinach wzrosło o 3000% od 1950 roku, natomiast od roku 1990 ilość wytworzonego betonu wzrosła czterokrotnie [225]. W związku ze zwiększeniem zapotrzebowania na mieszanki betonowe, istotne jest szukanie innych składników betonu, które mogą równie dobrze spełniać właściwości techniczne, jak ziarna i kruszywa naturalne.

6.1. Ślad węglowy

Praca [226] przedstawia 4 scenariusze dla zagospodarowania popiołu lotnego z ITPOK w Tajwanie w oparciu o tę samą jednostkę funkcjonalną przetwarzania 1 Mg popiołu lotnego. Pierwszy dotyczy jego składowania, drugi wykorzystanie jako cementu, trzeci jako materiału do produkcji cegieł, natomiast czwarty jako dodatek alkaliczny w procesie waelza. Na Tab. 6.1. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z betonów przedstawiono porównanie wpływu na środowisko tych czterech scenariuszy.

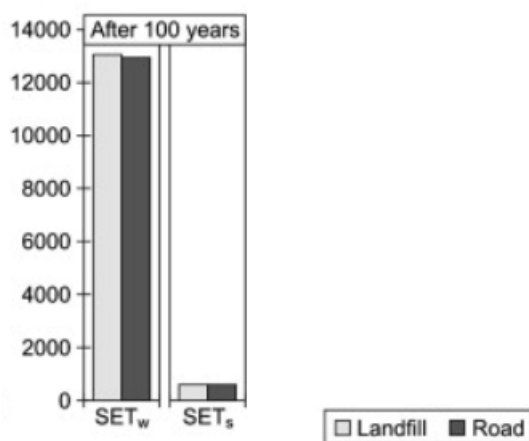


Rys. 6.1. Przykładowe porównanie wpływu na środowisko dla czterech scenariuszy [226]

Wykorzystanie popiołu lotnego w procesie waelza miało najgorszy wpływ na środowisko ze wszystkich czterech scenariuszy ze względu na większe zużycie energii i znaczne zanieczyszczenie powietrza spowodowane emisją z pieca waelza. Składowanie miało drugi co do wielkości wpływ na środowisko z czterech scenariuszy. Scenariusze, które obejmowały ponowne użycie popiołu lotnego jako cement i produkcja cegieł, okazały się bardziej przyjazne dla środowiska i zapewniały korzyści z ponownego wykorzystania produktów w budownictwie.

W pracy [227] przedstawia się środowiskową ocenę cyklu życia piasku i popiołu lotnego ze spalania węgla. Scenariusze obejmowały składowanie i wykorzystanie materiałów jako nasypu. Wyniki wskazują na redukcję netto kategorii oddziaływania na środowisko dla popiołu lotnego ponownie wykorzystanego na nasypach w porównaniu z składowaniem. W pracy [228] porównano mieszankę geopolimerową, do wytworzenia której wykorzystano popiół lotny ze spalania węgla brunatnego z mieszanką budowlaną, do której wytworzenia wykorzystano cement portlandzki. Porównanie wytworzonych bloczków wskazało, że istnieje znaczny potencjał zmniejszenia wpływu na środowisko poprzez wytworzenie cegieł geopolimerowych z węgla brunatnego, zamiast cegieł z cementem portlandzkim. Sama technologia jednak jeszcze wymaga dopracowania przed jej wdrożeniem. W pracach [229], [230] również potwierdzono pozytywny wpływ na środowisko wykorzystania popiołu lotnego jako dodatku do mieszanki budowlanej.

W pracy [231] opracowano dwa scenariusze dla postępowania z żużlem. Pierwszy dotyczył składowania w Danii, natomiast drugi recyklingu żużla jako warstwy nośnej na asfaltowej drodze drugorzędnej. Badania obejmowały okres stu lat i zostały wykonane metodą EDIP97. Na Rys. 6.2 przedstawiono oddziaływanie na środowisko scenariusza dotyczącego składowania żużla i wykorzystania go w drogownictwie. Różnice wpływu na środowisko są marginalne, jednak oddziaływanie w scenariuszu drogowym jest większe.



Rys. 6.2. Oddziaływanie na środowisko scenariusza dotyczącego składowania żużla i wykorzystania w drogownictwie zgodnie z metodą EDIP97 (SET_w - Stored Ecotoxicity water; SET_s - Stored Ecotoxicity soil)

W pracy [232] opracowano scenariusze dotyczące drogi asfaltowej o długości 1 km w Danii, której żywotność wynosi 100 lat: Scenariusz A dotyczył drogi wyłącznie z materiałów naturalnych, podczas gdy Scenariusz B dotyczył podobnej drogi, na której żużle ze spalania odpadów komunalnych są wykorzystywane jako warstwa nośna zastępująca żwir pod pasami ruchu. Wyniki tej analizy również wskazują, że wpływ budowy dróg z żużlem i bez żużla na środowisko jest prawie taki sam, jednak z niewielką korzyścią dla wykorzystania żużla w budownictwie.

W pracy [233] opracowano 3 scenariusze oceny cyklu życia związanej z żużlem. Pierwszy dotyczył składowania, drugi wykorzystania żużla w podbudowie dróg, a trzeci wykorzystania w betonie. Składowanie na wysypiskach lub wykorzystanie materiału jako kruszywa w drogach okazało się niższe niż użycie żużla jako kruszywa w betonie, ze względu na wypłukiwanie metali. Opracowanie dotyczyło żużla surowego, natomiast w pracy doktorskiej pracowano z żużlem o wysoko-waloryzowanym, a metale zostały zimmobilizowane, dlatego ma potrzeby uwzględnienia wypłukiwania metali, co wiąże się z faktem, iż składowanie będzie miało najbardziej negatywny wpływ na środowisko ze wszystkich trzech scenariuszy.

Praca [234] dotyczy popiołów i żużli ze spalania węgla wykorzystanych jako stałych sorbentów. Badania wskazują, że wykorzystanie popiołu lotnego/żużla do redukcji SO_2 zapewnia przyjazne dla środowiska podejście do obniżenia ładunku SO_2 w istniejącym systemie odsiarczania gazów spalinowych z wapienia w elektrowni węglowej. Wyniki eksperymentów potwierdzają, że świeży popiół lotny/żużel z wapnem wolnym ma wystarczającą zdolność wychwytywania SO_2 w wyniku reakcji. Kompleksowa analiza LCA zaleca redukcję SO_2 w nieoczyszczonych gazach spalinowych przy użyciu odpadowego popiołu lotnego/żużla w celu zaoszczędzenia zasobów/energii, wpływu na środowisko i kosztów operacyjnych istniejącego systemu.

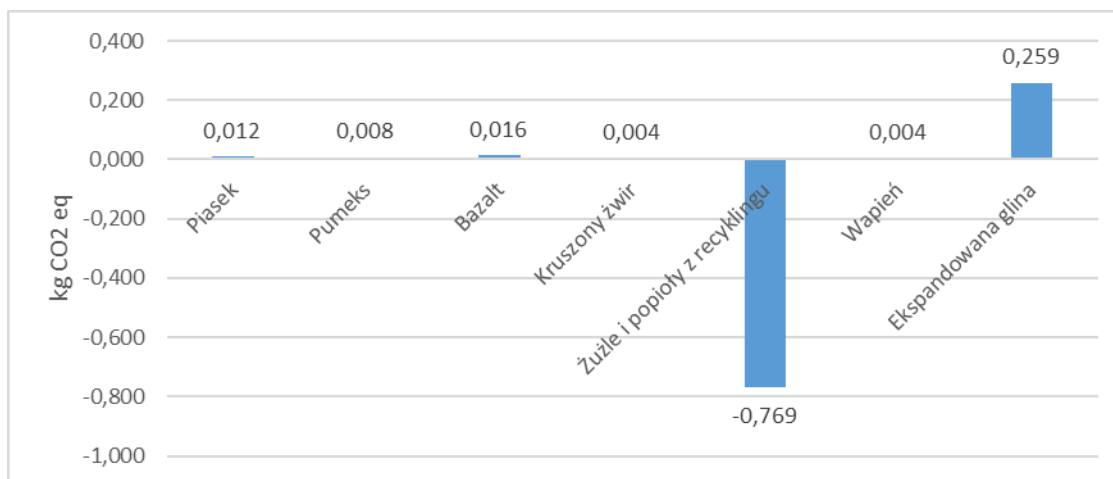
W pracy [235] ocenia się właściwości użytkowe i cykl życia wysokoobjętościowych mieszanek betonowych z popiołem lotnym i piaskiem z żużla stalowniczego. Zastosowanie dużej ilości popiołu lotnego i piasku żużlowego w betonie o normalnej wytrzymałości jako zamiennika cementu i piasku naturalnego znacznie poprawiło wpływ na środowisko. W pracy [236] omówiono wykorzystanie kruszywa z recyklingu oraz popiołu lotnego w budownictwie. Wykorzystanie kruszywa z recyklingu ma nieznacznie lepszy wpływ na środowisko niż jego składowanie, a znaczącą rolę odgrywa emisja związana z transportem. Wykorzystanie zaś

popiołu lotnego jako składnika mieszanki budowlanej w każdym scenariuszu widocznie lepiej wpływa na korzystanie ze środowiska.

W pracy [237] wykonano ocenę ryzyka cyklu życia wykorzystania żużla w budownictwie. Ryzyko dotyczyło lokalnej społeczności oraz pracowników. Zakres analizy obejmował składowanie żużla oraz przygotowanie go do recyklingu. Analiza wykazała, że największe ryzyko związane jest przy scenariuszu przygotowania żużla do recyklingu ponieważ występuje największe prawdopodobieństwo kontaktu metali ciężkich z pracownikami. Najmniejsze ryzyko w zbadanych scenariuszach związane jest ze składowaniem żużla na składowisku ponieważ kontakt człowieka z żużlem jest najkrótszy. Jednakże, rozpatrując analizę ryzyka, praktycznie każda próba wydłużenia cyklu życia będzie charakteryzowała się zwiększonym ryzykiem wypadku lub narażenia zdrowia pracowników. Analiza ryzyka cyklu życia jest istotna ponieważ dzięki niej można wykryć i określić przesunięcie ryzyka między źródłami, czego nie obejmuje zwykła analiza ryzyka.

W związku z przedstawionym studium literatury, dążeniem do minimalizowania na środowisko będzie wykorzystanie w budownictwie kruszyw i popiołów pochodzących z recyklingu. W tabeli 41 zestawiono wybrane surowce naturalne oraz przy wykorzystaniu metodologii IPCC 20113 GWP 100a (Intergovernmental Panel on Climate Change Global Warming Potencjal) oraz oprogramowaniu SimaPro pokazano wpływ na środowisko w ekwiwalencie dwutlenku węgla przy wydobywaniu 1 Mg surowca oraz zawróceniu do obiegu uśrednionej wartości dla 1Mg żużla i popiołów zamiast ich składowania. Zakresem opracowania jest ang. Cradle-to-gate, co oznacza obliczenie śladu węglowego od pozyskania surowca do wykorzystania go w przemyśle. Metoda IPCC 2013 GWP 100a wyraża emisje gazów cieplarnianych (GHG) w kilogramach ekwiwalentu CO₂ na przestrzeni 100 lat [238].

Żużle i popioły mają ujemny wpływ na środowisko (w przypadku jego wykorzystania w przemyśle zamiast składowania), który wynosi -0,77 kg CO₂ eq dla 1Mg (od wydobywania lub wytworzenia do umieszczenia w mieszance, bez uwzględnienia transportu). Największa ilość ekwiwalentnego dwutlenku węgla powstaje przy wykorzystaniu ekspandowanej gliny. Na rysunku 80 w sposób graficzny przedstawiono wpływ na środowisko wydobywania surowców, a stosowanie żużla i popiołów. Na rysunku Rys. 6.3 w sposób wyraźny zauważa się, że wykorzystanie żużla i popiołów ma o ponad 70% bardziej korzystny wpływ niż piasek, pumeks, bazalt i kruszony żwir mają wpływ negatywny.

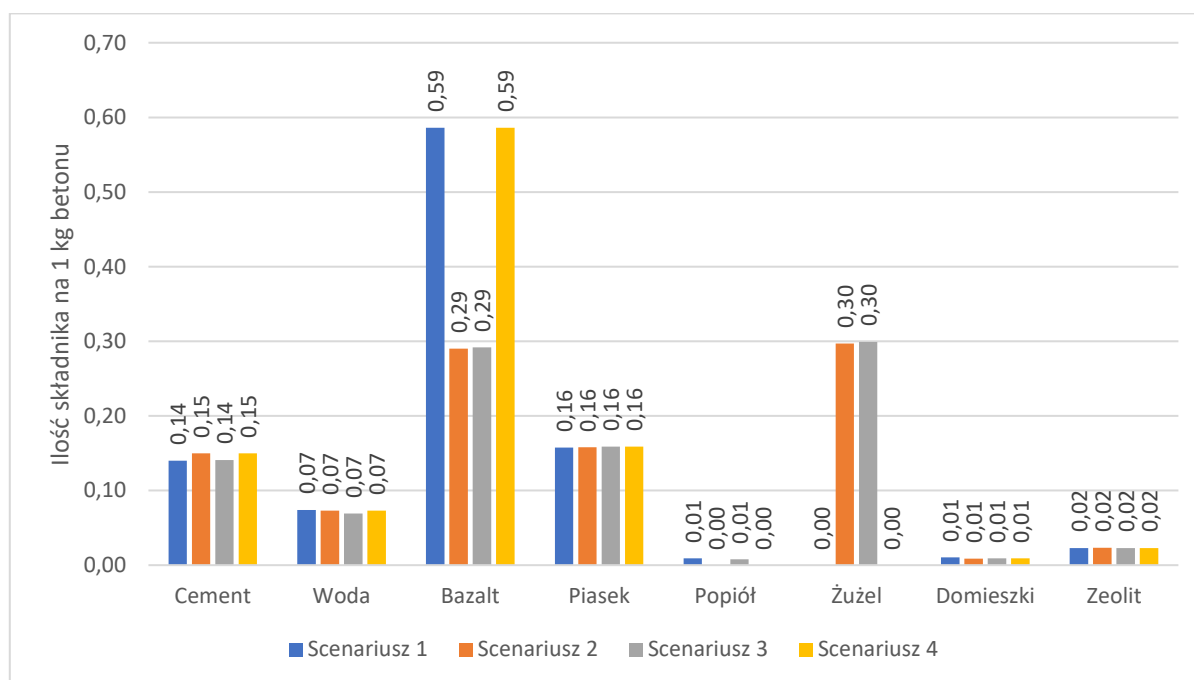


Rys. 6.3. Ślad węglowy wybranych kruszyw (Metoda: IPCC GWP 100a) [239]

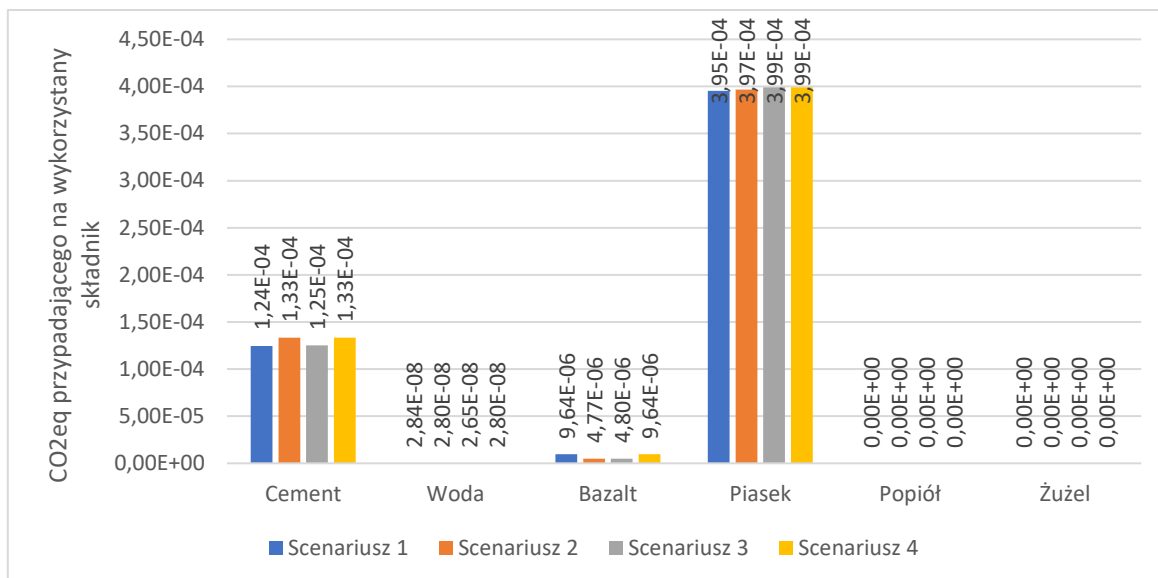
Cementownie oraz branża budowlana stara się zmniejszyć emisję dwutlenku węgla m.in. ze względu na wprowadzanie opłat związanych z jego emisją (co reguluje Prawo ochrony środowiska) [240]. Obliczono ślad węglowy dla czterech scenariuszy. Scenariusz pierwszy dotyczy wytworzenia betonu z popiołem lotnym z ITPOK. Scenariusz drugi wytworzenia betonu z żużlem. Scenariusz trzeci dotyczy wytworzenia betonu z żużlem i popiołem lotnym, natomiast scenariusz 4 odnosi się do wytworzenia betonu bez wykorzystania UPS z ITPOK. Betony zostały wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 14067: 2018-10. W skład betonów wchodzi: woda, cement, popiół 19 01 07*, piasek, żużel 19 01 12 (frakcja 0-8 mm), kruszywo bazaltowe. Cement CSA oraz CEM I 42,5R zsumowano na potrzeby analizy, w związku z brakiem danych na temat emisyjności cementu CSA w bazie danych. Zeolit oraz domieszki pominięto ponieważ w każdej mieszance występowały w takim samym udziale, który dodatkowo był nikły.

Zakres analizy obejmuje zidentyfikowanie najważniejszych danych mających wpływ na środowisko (ślad węglowy). Zakres obejmuje cradle-to-gate, co oznacza od wydobycia surowca do momentu jego wykorzystania w przemyśle. W przypadku UPS z ITPOK jest to zakres od wytworzenia w instalacji do wykorzystania w gospodarce zamiast składowania. Obliczenie wykonano dla wytworzenia 1 kg betonu i nie uwzględniono transportu. Prawdopodobnie uwzględnienie transportu byłoby korzystne dla scenariuszy 1-3, w których wykorzystuje się UPS z ITPOK ponieważ węzeł betoniarski mógłby powstać na terenie zakładu ITPOK lub w jego obrębie, natomiast wydobycie surowców zazwyczaj związane jest z ich dalszym transportem.

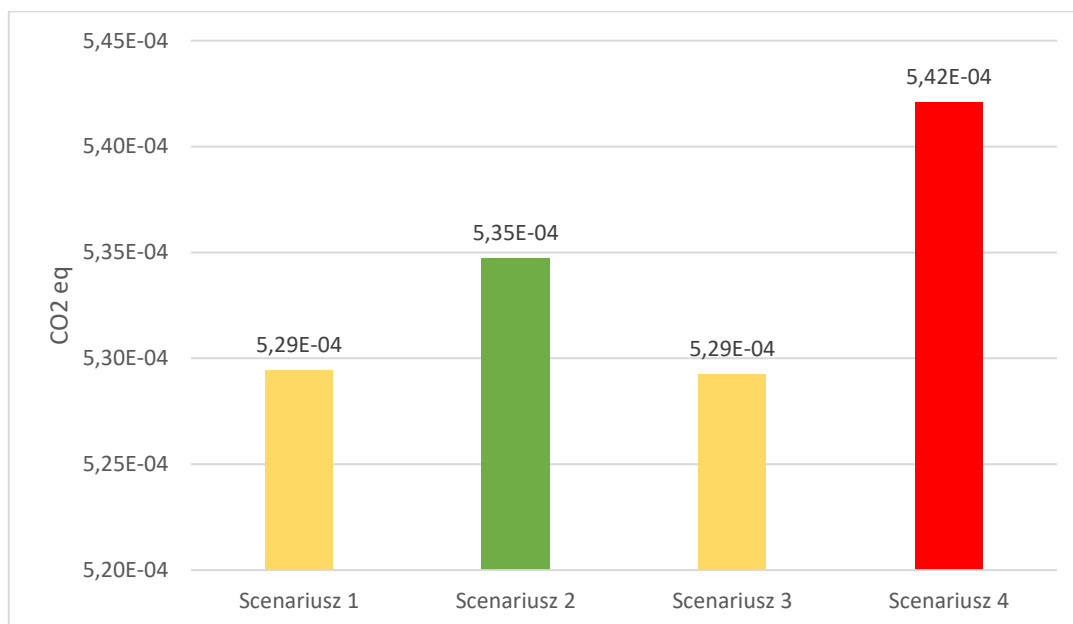
Na podstawie analizy literatury określono, że wykorzystanie popiołów i żużli z różnych gałęzi przemysłu zamiast ich składowanie ma ujemny bilans emisji dwutlenku węgla. Ujemny bilans w publikacjach wykazano nawet w przypadku popiołów innych niż niebezpieczne, które są wytwarzane w wyniku termicznego przekształcania np. węgla lub biomasy. Pomimo ujemnego bilansu emisji wykazanych w pracach, przyjęto konserwatywne podejście i emisję z zagospodarowania żużla oraz niebezpiecznego popiołu lotnego przyjęto na poziomie neutralnym, czyli zerowym. W związku z tym rzeczywiste wyniki z przeprowadzonej analizy z zagospodarowania UPS z ITPOK w betonie prawdopodobnie będą korzystniejsze. W tabeli 42 przedstawiono ślad węglowy dla czterech scenariuszy. Dane dla pozostałych składników betonu zostały pobrane z bazy danych Ecoinvent [239]. Na Rys. 6.4, Rys. 6.5, Rys. 6.6 przedstawiono składy betonów, ich emisyjność oraz emisyjność każdego składnika.



Rys. 6.4. Skład betonów w 4 scenariuszach



Rys. 6.5. Ekwivalentna emisja CO2 dla poszczególnej ilości wykorzystanego składnika w betonie



Rys. 6.6 Ślad węglowy dla 4 scenariuszy

Największy wpływ na środowisko ma wytworzenie konwencjonalnego betonu bez wykorzystania UPS z ITPOK ze wszystkich analizowanych scenariuszy. Na 1 kg wytworzonego konwencjonalnego betonu emisja wynosi 0,0005 kg CO₂ eq. Emisja CO₂ eq najmniejsza jest dla scenariusza 4 i wynosi 0,00053 na 1 kg wytworzonego betonu z udziałem

popiołu lotnego i żużla. Porównując scenariusz 1 i 2, bardziej korzystne środowiskowo jest wytworzenie betonu z samym żużlem niż z samym popiołem lotnym. Różnica wynika z ilości wykorzystanych odpadów. Natomiast w ITPOK żużla powstaje prawie 30% więcej niż popiołu, dlatego skalowalność dla żużla i jego większy udział w betonie jest konieczny. Z obliczeń wynika, że optymalnym rozwiązaniem pod kątem środowiskowym będzie tworzenie mieszanki z jednoczesnym wykorzystaniem dwóch UPS z ITPOK, jednak jak pokazały badania technologiczne betonów, będzie to trudniejszy proces, ale wykonywalny.

6.2. Uszczuplenie zasobów abiotycznych

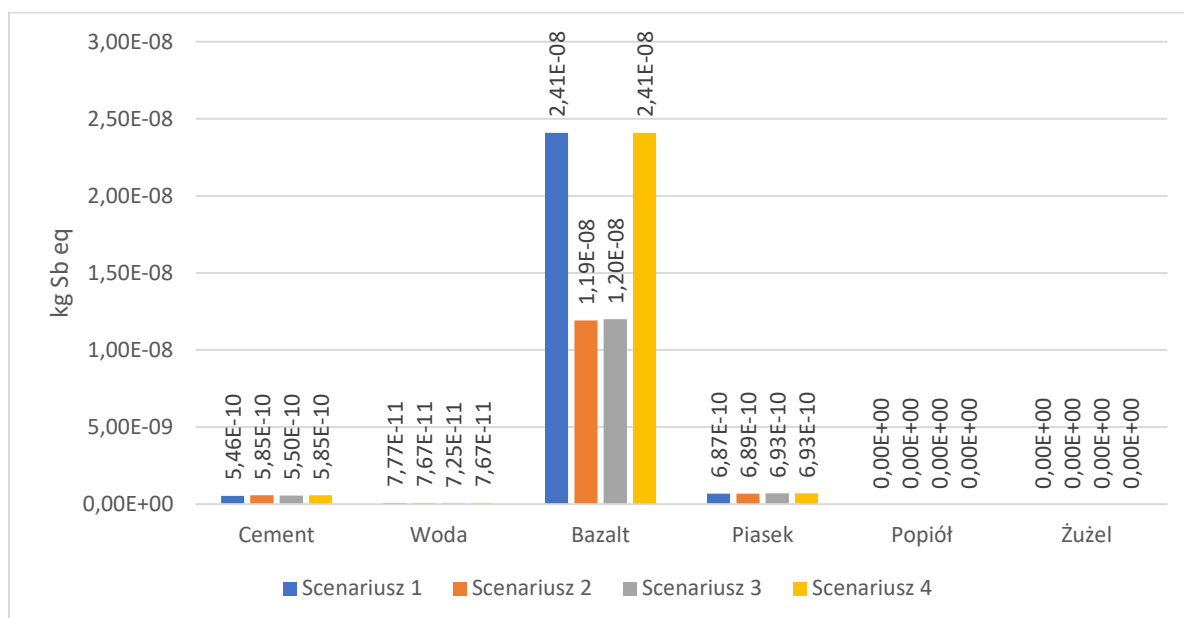
Wyczerpywanie się zasobów abiotycznych jest jedną z ważniejszych kategorii LCA. Obliczenie oraz wdrażanie rozwiązań mających na celu minimalizowanie zużycia zasobów jest ważnym elementem wdrażania GOZ [241]. Kategoria ta jest szczególnie istotna ze względu na stosowanie substytucji kruszywa naturalnego, kruszywem z recyklingu, który stanowi żużel oraz dodawania do mieszanki popiołu lotnego, celem obniżenia ilości cementu. Zasoby naturalne są zdefiniowane jako obszar ochrony przez SETAC WIA (Society of Environmental Toxicology and Chemistry Working group on life cycle Impact Assessment) [242] i są częścią Life Cycle Impact Midpoint-Damage Framework opracowanej przez UNEP (United Nations Environment Program)/SETAC life cycle initiative [242], [243].

W pracy [244] wykonano analizę potencjału abiotycznego w przypadku zastosowania popiołu lotnego zamiast metakaolinu. porównanie z produktami z surowców pierwotnych wskazuje na istotne korzyści w postaci zmniejszenia potencjału wyczerpania abiotycznego. Badania, które wykonano dla obliczenia śladu węglowego, również wskazują na korzyści środowiskowe osiągnięte poprzez wykorzystanie żużla z recyklingu w porównaniu do wydobycia naturalnych surowców [245]. W związku z powyższym, przewiduje się, że tożsame będą wyniki do wyczerpania potencjału abiotycznego. Tak więc, na zasadzie zastąpienia możemy wskazać ulgę środowiskową, a na pewno co najmniej zerową. Nie mniej jednak w niniejszej pracy zostanie zaprezentowane konserwatywne podejście, w którym do obliczeń przyjęto zerowy wpływ na środowisko, jednak w warunkach rzeczywistych, prawdopodobnie wpływ ten będzie ujemny.

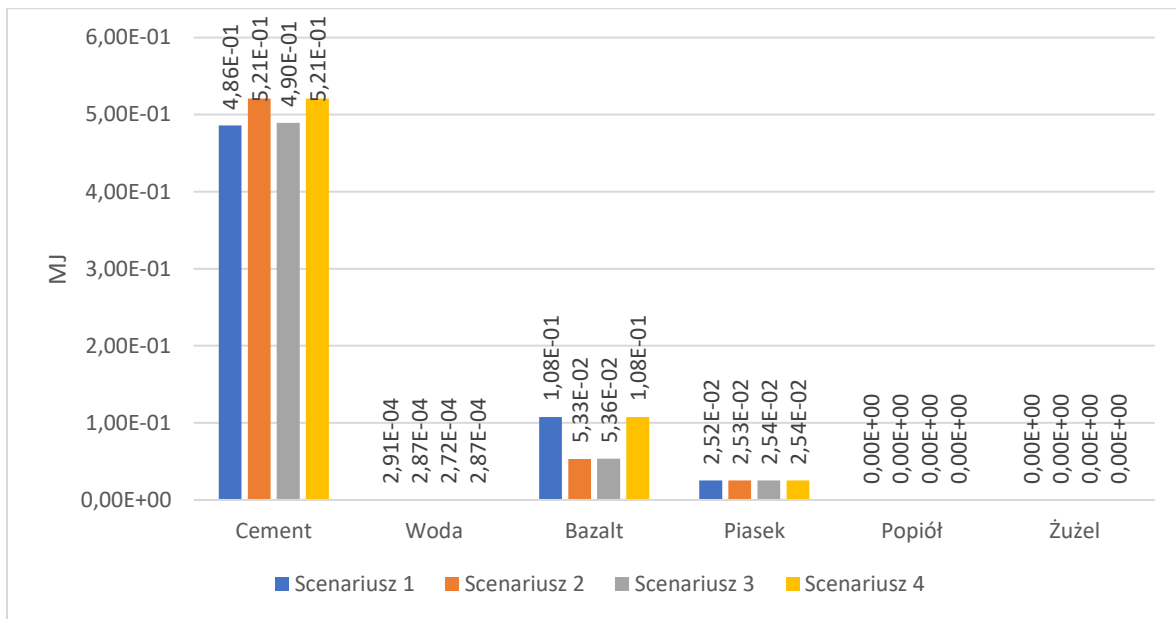
W kategorii wyczerpywania się zasobów abiotycznych przedstawiono identyczne scenariusze, jak dla kategorii śladu węglowego. Scenariusz 1 przedstawia mieszankę betonową z popiołem lotnym, Scenariusz 2 z żużel, Scenariusz 3 z obydwoma odpadami jednocześnie, natomiast

Scenariusz 4 wykonany jest dla mieszanki referencyjnej, czyli bez dodatku UPS z ITPOK. Dla kategorii wyczerpania się zasobów abiotycznych również zaprezentowano podejście konserwatywne oraz zaproponowano wpływ na środowisko na poziomie zerowym, pomimo iż na podstawie danych z bazy Ecoinvent można wnioskować, że wpływ na środowisko będzie ujemny. W Ecoinveny (w tym samym zakresie, jak w przypadku śladu węglowego, czyli wykorzystanie UPS z ITPOK w przemyśle zamiast jego składowania, wyczerpywanie się zasobów abiotycznych wynosi $-2,81E-8$ kg Sb eq (Abiotic Depletion) oraz $-2,43$ MJ (Abiotic Depletion fossil fuels).

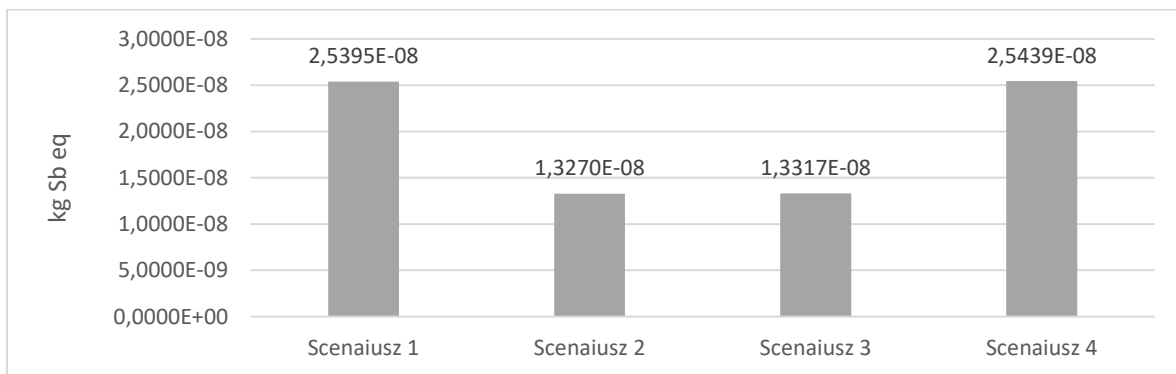
Do obliczeń w kategorii zasobów abiotycznych wykorzystano metodę CML-IA baseline V3.05/EU25. Na Rys. 6.7, Rys. 6.8, Rys. 6.9, Rys. 6.10 przedstawiono ekwiwalent kg Sb, MJ dla poszczególnych składników betonu oraz wynik sumaryczny dla każdego z 4 scenariuszy.



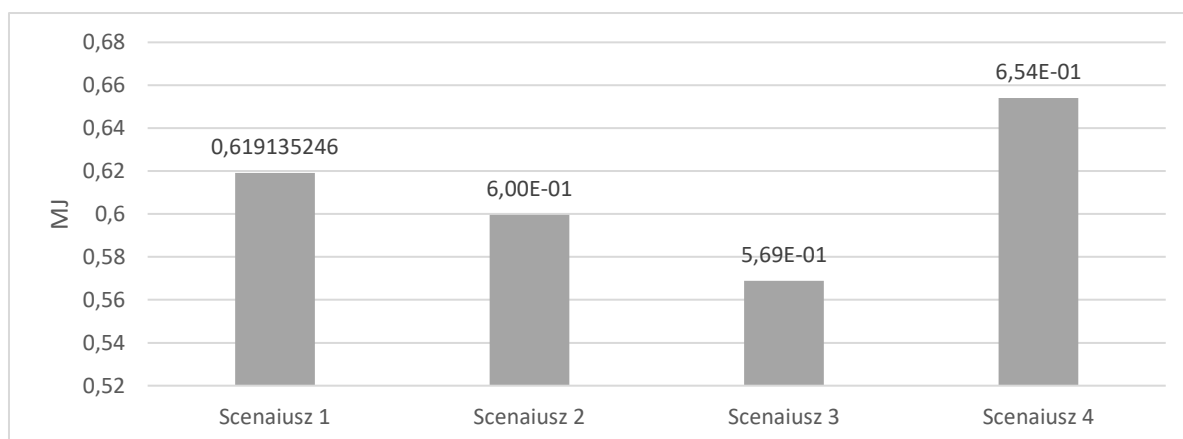
Rys. 6.7. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych dla poszczególnych składników betonów z 4 scenariuszy, kg Sb eq



Rys. 6.8. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych dla poszczególnych składników betonów z 4 scenariuszy, MJ



Rys. 6.9. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych 4 scenariuszy, kg Sb eq



Rys. 6.10. Wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych 4 scenariuszy, MJ

Podobnie jak w przypadku śladu węglowego, wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania się zasobów abiotycznych największy wpływ ma scenariusz 4, którego skład betonu nie uwzględnia UPS z ITPOK i wynosi $2,5439E-08$ kg Sb eq oraz $6,54E-01$ MJ. Najmniejszy wpływ na środowisko ma scenariusz 3, który wynosi $1,3317E-08$ oraz $5,69E-01$. W badaniu zidentyfikowano również, że cement jest najbardziej energochłonnym składnikiem betonu, natomiast bazalt posiada największy ekwiwalent kg Sb ($4,11E-08$ kg Sb eq na 1 kg kruszywa). Badania potwierdzają słuszność ukierunkowania niniejszej pracy, gdzie stosunek cementu jest obniżany poprzez dodanie popiołu lotnego jako dodatku do klinkieru oraz zamieniany jest bazalt na kruszywo z recyklingu, które stanowi żużel.

Jeżeli w przemyśle zostanie zastosowany najbardziej korzystny scenariusz 3 (który w swoim składzie zawiera popiół lotny i żużel jednocześnie), wówczas osiągnie się ulgę środowiskową liczoną pomiędzy nim, a scenariuszem 4 (dla betonu konwencjonalnego), która wyniesie $1,22E-08$ kg Sb eq i $5,45E-02$ MJ dla 1 kg wytworzonego betonu.

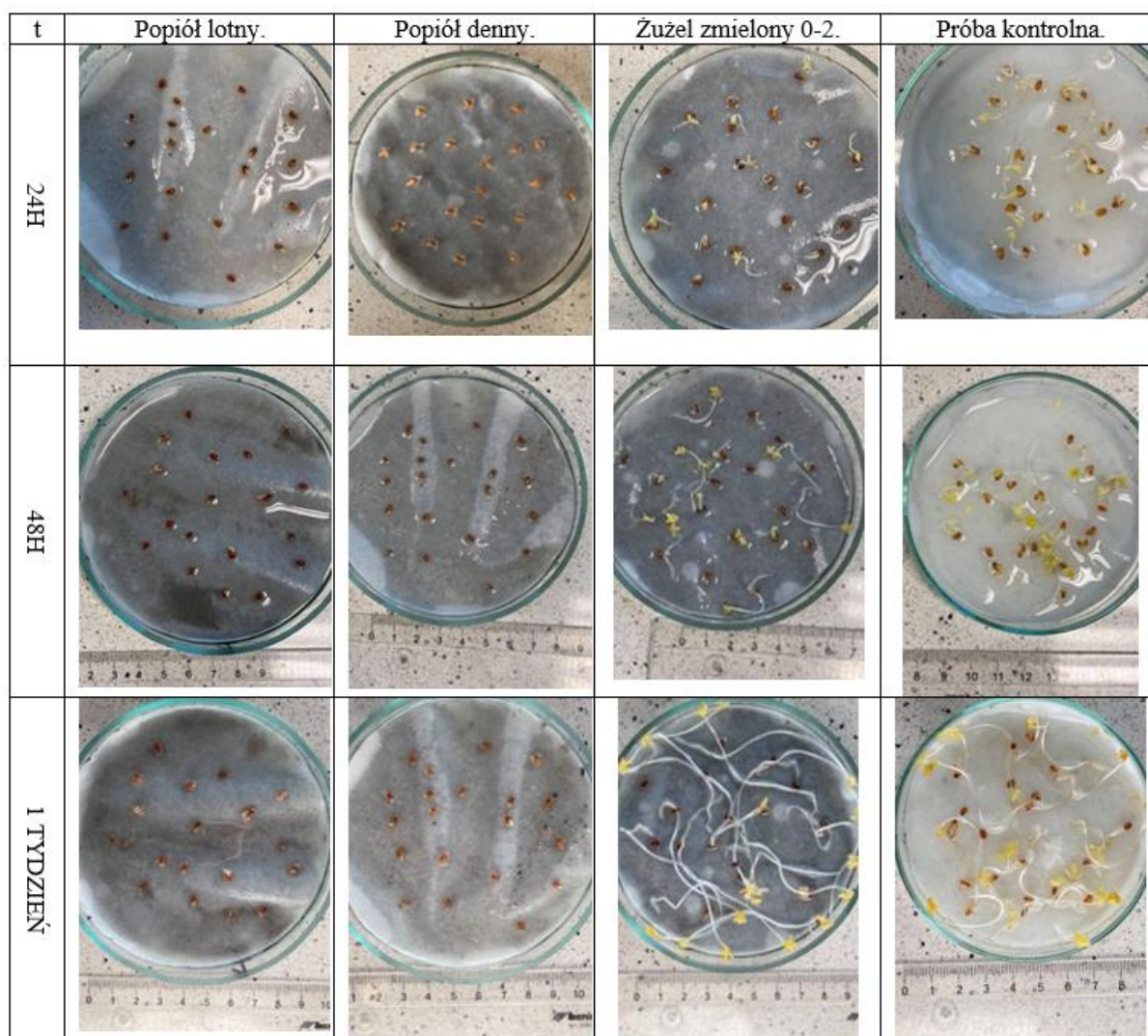
Na rysunku przedstawiającym wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych 4 scenariuszy wyrażonych w kg Sb eq można zaobserwować, że Scenariusz 1 i 4 jest porównywalny. Wynika to z faktu, że w scenariuszu 1 jest przedstawiony skład betonu z popiołem lotnym, natomiast nie jest obniżona zawartość kruszywa naturalnego na korzyść kruszywa sztucznego, co przynosi największą ulgę środowiskową dla tej kategorii wyrażonej w kg Sb e.

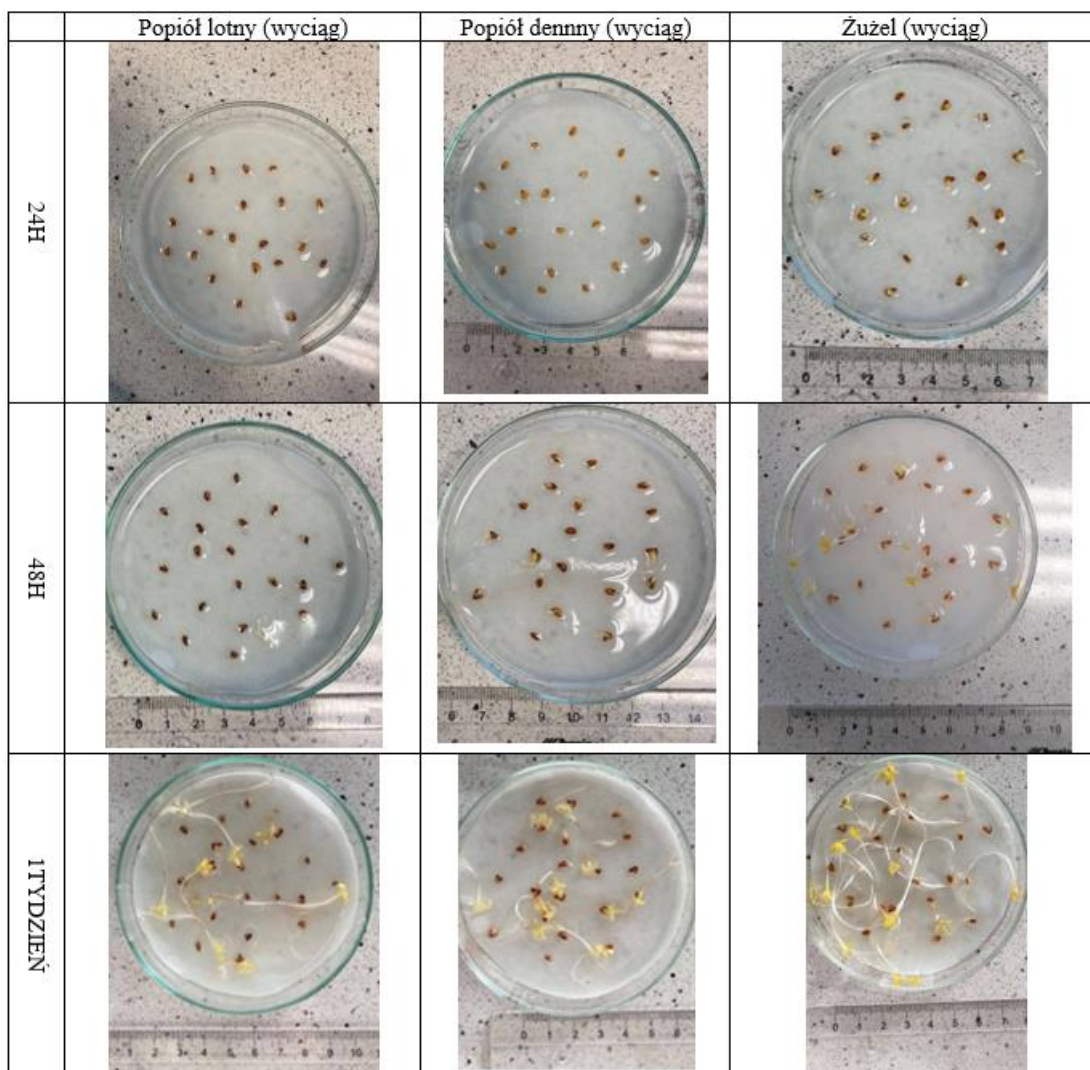
Na rysunku przedstawiającym wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych jednostce MJ, największą ulgę zauważa się dla zastąpienia cementu, jednak kruszywo nadal odgrywa względną rolę, co przedstawia scenariusz 2.

6.3. Badanie fitotoksyczności

Badania toksyczności środowiska można przeprowadzić z wykorzystaniem zwierząt oraz roślin. Wody i cieki wodne badane są głównie przy wykorzystaniu skorupiaków (*Daphnia magna*), glonów (*Selenastrum capricornutum*) oraz ryb (*Primephales promelas*). Toksyczność zawiesin bada się przy pomocy elongacji (wydłużenia) korzeni (*Latuca sativa* L.) oraz wymienione wcześniej (*Daphnia magna*, *Selenastrum capricornutum*, *Primephales promelas*). W badaniach gleb i osadów wykorzystuje się stawonogi tj. (*Folsomia candida*), skąposzczety (*Eisenia Andrei*) oraz kiełkowanie nasion (*Latuca sativa* L.) [246], [247].

Do badań fitotoksyczności odpadów wtórnych oraz wyciągów wodnych wykorzystano nasiona rzeżuchy należącej do gatunku dwuliściennego z rodziny kapustowatych. Rzeżucha posiada spłaszczone nasiona o rozmiarze około 1 mm. W celu przeprowadzenia badania zgodnie z metodą standardową OECD 208 PN-ISO 11269:2001, nasiona namoczono wodą destylowaną (około 48h, w temperaturze 20°C) do widocznego pęknięcia, a następnie w ilości 20 sztuk rozsiano na wybranym odpadzie, na którym położono bibułkę. Całość zalano wodą do nasiąknięcia podłoża, a pomiary długości części korzeniowej i pędu przeprowadzono po 24 i 48 godzinach, a następnie po tygodniu. Próby umieszczono w komorze termicznej, bez dostępu światła, w temperaturze 20°C (+3°C), pod ciśnieniem atmosferycznym. Na rysunku 82 przedstawiono przebieg procesu wzrostu rzeżuchy wysianej na ubocznych produktach spalania oraz wyciągu z ubocznych produktów spalania ze spalania frakcji komunalnej po 24 i 48 godzinach oraz po tygodniu w odniesieniu do próby kontrolnej – próba na wodzie destylowanej. Na Rys. 6.11 przedstawiono dokumentację zdjęciową wybranych prób w teście fitotoksyczności z wykorzystaniem nasion rzeżuchy ogrodowej.

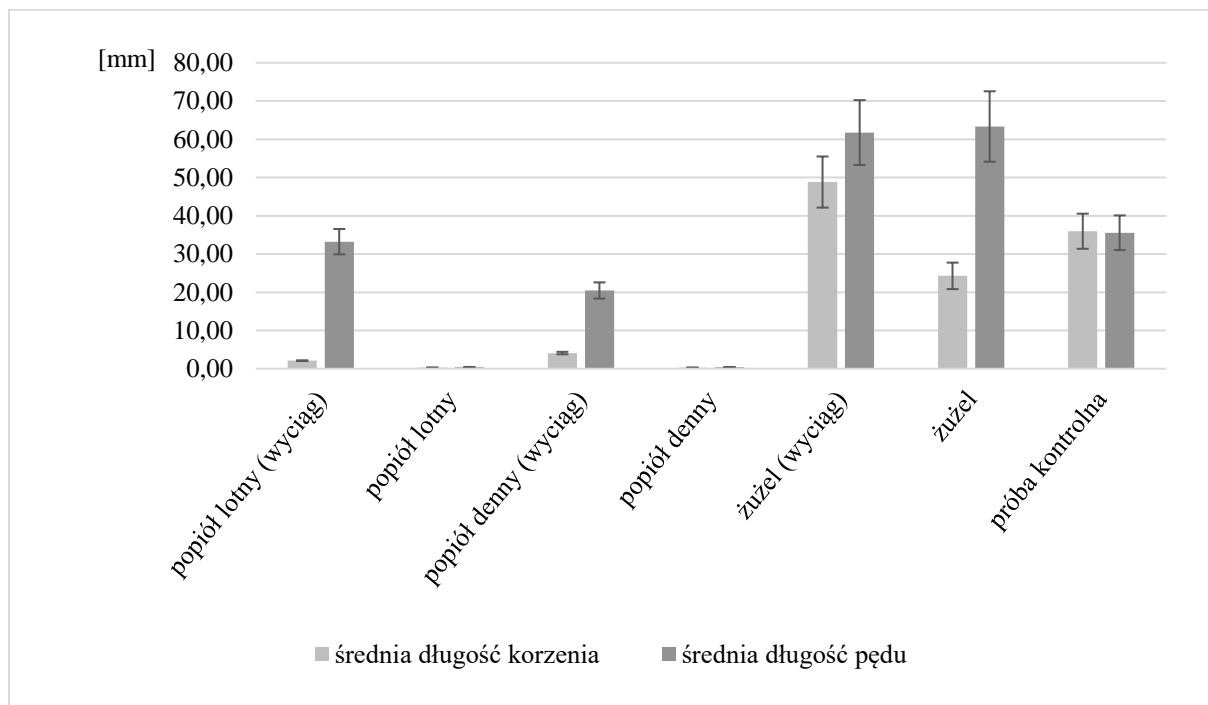




Rys. 6.11. Test fitotoksyczności wykonany na ziarnach rzeżuchy (*Lepidium sativum*)

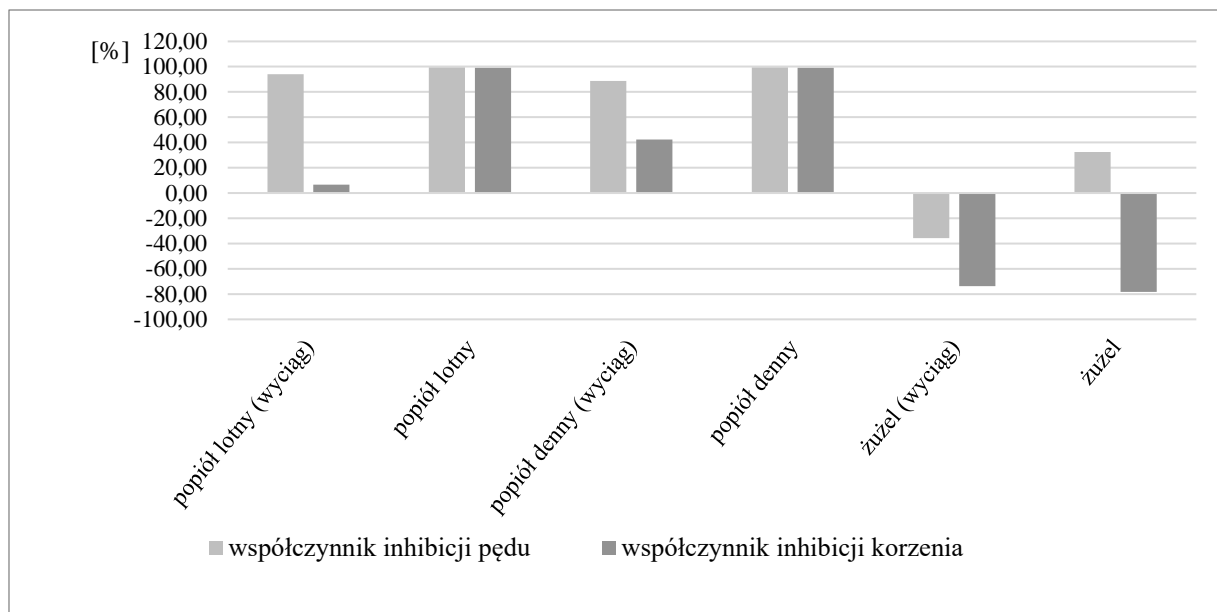
Test fitotoksyczności wykonany na ziarnach rzeżuchy (*Lepidium sativum*) - na podłożu wykonanym z popiołu lotnego, już po 24 godzinach został całkowicie zahamowany rozwój rośliny. Rozwój rośliny został również całkowicie zahamowany na podłożu z popiołu dennego po 48 godzinach. Żużel nie miał toksycznego wpływu na wzrost rośliny, a nawet część pędu na podłożu z żużla rozwinęła się szybciej niż w przypadku próby kontrolnej. Korzeń przestał się rozwijać wzdłuż pionowego wzrostu, natomiast pojawiła się odnogi/rozgałęzienia, co może oznaczać brak potrzeby szukania właściwości odżywczych w głąb podłoża. Nie oznacza to jednak, że żużla ma jedynie pozytywny wpływ środowisko, ponieważ część zanieczyszczeń mogła zakumulować się w tkance roślinnej. Istotnym jest kierowanie się normami określonymi przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2014 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub

do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz. U. Poz. 1800). Na Rys. 6.12 przedstawiono średnią długość korzenia i pędu rzeżuchy po 7 dniach dla odpadów i ich wyciągów.



Rys. 6.12. Średnia długość pędu i korzenia rzeżuchy po 7 dniach

Największy średni wzrost rzeżuchy wystąpił na podłożu wykonanym z żużla, a niewiele mniejszy na wyciągu wodnym z żużla. Wzrosty wynoszą ponad 60cm i przewyższają prawie dwukrotnie wzrosty osiągnięte na podłożu obojętnym. Średnia długość korzenia jest największa na wyciągu wodnym z żużla i wynosi prawie 50 mm. Próba kontrolna osiągnęła wzrosty na poziomie 35 mm. Widoczny przyrost korzenia zauważono również na próbie z podłożem wykonanym z żużla. Pozostałe próby nie wykazały zauważalnego wzrostu korzenia, przy czym próby wykonane na popiele lotnym i dennym w ogóle nie wyrosły. Na Rys. 6.13 przedstawiono współczynnik inhibicji wzrostu pędu i korzenia dla odpadów wtórnych i ich wyciągów.

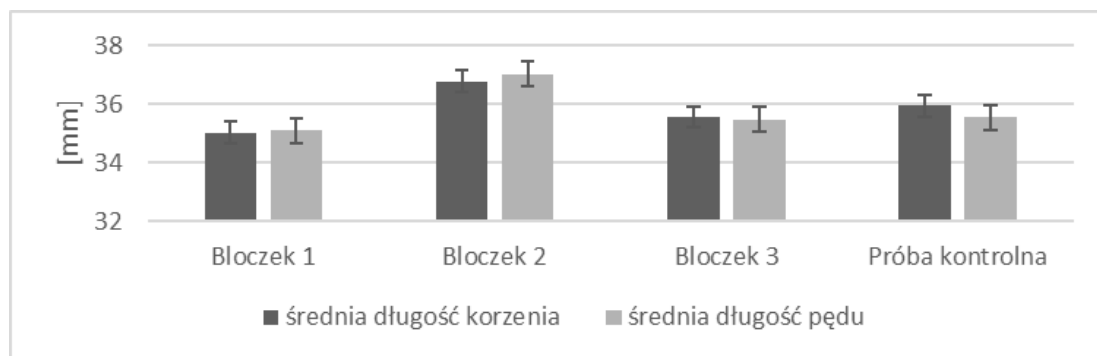


Rys. 6.13. Współczynnik inhibicji wzrostu pędu i korzenia po 7 dniach

Stymulację wzrostu korzenia zaobserwowano w przypadku rzeżuchy zasianej na podłożu wykonanym z żużla oraz wyciągu z żużla – wynoszą niecałe 80%. Stymulację pędu zauważono jedynie w przypadku podłoża wykonanego z wyciągu wodnego z żużla, która wynosi niecałe 30%. Pozostałe podłoża zahamowały wzrost rośliny.

Zahamowanie całkowitego wzrostu i rozwoju rośliny nastąpiło w przypadku podłoża wykonanego z wyciągu wodnego z popiołu lotnego, popiołu dennego oraz popiołu lotnego i dennego. Oznacza to wysoką fitotoksyczność.

Badanie z wykorzystaniem rzeżuchy przeprowadzono również na wyciągach wodnych z bloczków betonowych. Próby były porównywalne z próbą referencyjną. Nie odnotowano inhibicji, ani stymulacji wzrostu pędu oraz korzenia rośliny. Pojedyncze niewielkie odchylenia wynikały z jakości ziaren rzeżuchy, co zdarza się na tych samych podłożach. Podsumowując, wyciągi z bloczków betonowych nie wykazują toksycznego wpływu na rośliny, co przedstawiono na Rys. 6.14. Składy bloczków odpowiadają równo składom przedstawionym dla obliczenia śladu węglowego.



Rys. 6.14. Średnia długość korzenia i pędu dla wyciągu wodnego z bloczków betonowych

6.4. Wymywalność zanieczyszczeń z betonów

Badanie wymywalności wykonano na ekstrakcie wodnym, który przygotowano poprzez wytrząsanie rozdrobnionego betonu w proporcji 1:10 z wodą destylowaną. Rozkruszony materiał wytrząsano przez 24h w ciemnym pojemniku. Wyciąg wodny zbadano zgodnie z normami wymienionymi w metodyce badawczej. W Tab. 6.1 przedstawiono wyniki wymywalności wybranych zanieczyszczeń z odpadów oraz dopuszczalne wartości zanieczyszczeń ujętych w rozporządzeniach^{*,**}.

Wymywalność zanieczyszczeń z wytworzonych betonów nie przekracza norm środowiskowych. Beton z zawartością żużla odznacza się wyższą wymywalnością zanieczyszczeń niż beton z dodatkiem popiołu lotnego. Popiół lotny jest zaklasyfikowany jako odpad niebezpieczny i odznacza się wysoką wymywalnością zanieczyszczeń, jednak w przypadku wykorzystania go we wskazanych mieszankach jego ilość jest znacznie niższa niż ilość dodanego żużla, w związku z czym zauważa się immobilizację zanieczyszczeń.

W Tab 6.2 przedstawiono wymywalność metali ciężkich z wytworzonych wyciągów wodnych, a następnie przyrównano je do dopuszczalnych wartości z Rozporządzeń Ministra Środowiska oraz Ministra Gospodarki.

Tab. 6.1. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z betonów

Parametr	Symbol	Jednostka	BZ	BP	BZP	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń *	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń **
Chlorki	Cl ⁻	mg/dm ³	27,64	41,72	24,64	1000	800
Siarczany	SO ₄ ⁻	mg/dm ³	25,00	10,00	20,00	500	1000
Ortoforforany	P ₂ O ₅	%	<0,05	<0,05	<0,05	-	-
Fosfor	P	mg/dm ³	<0,05	<0,05	<0,05	3	-
Sód	Na	mg/dm ³	30,28	10,25	25,65	800	-
Potas	K	mg/dm ³	10,94	9,11	9,08	80	-
Lit	Li	mg/dm ³	0,18	0,17	0,17	-	-
Wapń	Ca	mg/dm ³	49,27	44,12	45,96	-	-
Bar	Ba	mg/dm ³	1,96	1,94	1,97	2	20
ND – poniżej progu oznaczalności							

* Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń¹ określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800) [195]

** Graniczne wartości wymywania określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2015 poz. 1277) A – składowisko odpadów obojętnych, B – innych niż obojętne i niebezpieczne, C – niebezpieczne[59]

Tab. 6.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów

Parametr	Symbol	Jednostka	BZ	BP	BPŻ	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń *	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń **		
							A	B	C
Miedź	Cu	ug/ml	ND	ND	ND	0,5	2	50	100
Cynk	Zn	ug/ml	ND	ND	0,001	4	4	50	200
Ołów	Pb	ug/ml	0,01	0,0315	0,012	0,5	0,5	10	70
Kadm	Cd	ug/ml	ND	ND	ND	0,4	0,04	1	5
Mangan	Mn	ug/ml	0,017	0,012	0,0029	-	-	-	-
Chrom	Cr	ug/ml	0,007	0,064	ND	0,5	0,5	10	70
Kobalt	Co	ug/ml	0,001	ND	0,001	-	-	-	-
Nikiel	Ni	ug/ml	ND	0,009	0,002	0,5	0,4	10	40
Żelazo	Fe	ug/ml	ND	ND	ND	10	-	-	-
ND – poniżej progu oznaczalności									

* Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800) [195]

** Graniczne wartości wymywania określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2015 poz. 1277) A – składowisko odpadów obojętnych, B – innych niż obojętne i niebezpieczne, C – niebezpieczne[59]

6.5. Zgodność z koncepcją GOZ

Zagospodarowanie UPS z ITPOK wpisuje się z zasady GOZ. Mapa drogowa GOZ jasno wskazuje na problem związany z wyczerpywaniem się surowców nieodnawialnych, wzrostu ich cen oraz zależności Polski od ich dostaw z rynków zagranicznych, co może powodować ryzyko spowolnienia gospodarczego rozwoju kraju. Wyzwania związane z transformacją w kierunku GOZ mają charakter zarówno ekonomiczny jak i środowiskowy. Wspieranie transformacji w kierunku GOZ jest kluczowe, aby tworzyć gospodarkę niskoemisyjną, zasobooszczędną, innowacyjną i konkurencyjną .

Myślenie kategoriami cyklu życia (ang. Life cycle thinking) jest niezbędnym narzędziem w transformacji w prawidłowym kierunku GOZ. Wymaga ona podjęcia szeregu działań na wszystkich etapach: projektowanie, pozyskiwanie surowców, przetwórstwo, produkcja, konsumpcja oraz selektywna zbiórka i zagospodarowanie odpadów (w tym przygotowanie do ich ponownego wykorzystania). W komunikacie, który opublikowała Komisja Europejska pod koniec 2015 roku (*Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym*) wskazano obszary priorytetowe. Należą do nich tworzywa sztuczne, odpady żywności, surowce krytyczne, odpady rozbiórkowe i budowlane oraz biomasa i produkty wytworzone z biomasy. A więc m.in. tworzenie nowych materiałów budowlanych, które będą wymagały wykorzystania mniejszej liczby surowców naturalnych mineralnych jest ważnym elementem dla wdrażania GOZ.

W Polsce (23% w 2016 roku) udział przemysłu w PKB jest wyższy niż średnia dla UE (17% w 2016 roku). Średnie roczne tempo produkcji przemysłowej w Polsce w latach 2004-2016 wyniosło 5,3%, podczas gdy w UE 0,5%. Rozwój przemysłowy związany jest z konsumpcją surowców oraz produkcją odpadów. W tym przypadku szukanie rozwiązań dla zagospodarowania UPS będzie istotnym elementem mającym na celu spadek konsumpcji surowców. W 2011 roku w Polsce zauważono wzrost produktywności zasobowej, przy jednoczesnym spadku krajowej konsumpcji surowców. Może być to związane z wprowadzaniem innowacyjnych rozwiązań i korzystaniu z materiałów odpadowych, lub uzależnieniu od surowców spoza kraju. Dotychczas zwracano większą uwagę na zagospodarowanie odpadów komunalnych, których udział jest niewielki (10% co odpowiada 12 mln Mg) w porównaniu do wytwarzanych odpadów przemysłowych (90%, co odpowiada 126 mln Mg – dane na rok 2018, w tym: Odpady powstające przy płukaniu i oczyszczaniu kopalni 22%; Odpady z flotacyjnego wzbogacania rud metali nieżelaznych 25%; Gleba i

ziemia, w tym kamienie 2%; Popioły lotne z węgla 2%, Mieszanki popiołów i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych 3%; Odpady z wydobywania kopalni innych niż rudy metali 3%; Żużle z procesów wytapiania 3%; Mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych 7%; Pozostałe 23%). Do branż, w których powstaje najczęściej zaliczają się górnictwo i wydobywanie, przetwórstwo przemysłowe oraz wytwarzanie i zaopatrywanie w energię. W związku z faktem, że podstawowym źródłem energii w Polsce jest spalanie węgla kamiennego i brunatnego, badania przeprowadzone w pracy na UPS z ITPOK mogą dać część odpowiedzi dla zagospodarowania popiołów i żużli, które pochodzą z energetyki. UPS ze spalania węgla nie mają kodu odpadu niebezpiecznego (jak ma to miejsce w przypadku popiołu lotnego z ITPOK), a pomimo tego obecnie nie są w pełni wykorzystywane. Mapa drogowa GOZ wskazuje na podjęcie działań oraz dedykuje Resort odpowiedzialny, który miałby zachęcać do transformacji w zakresie postępowania z UPS. Działania polegają na analizie potencjału i propozycji zmian legislacyjnych, aby zwiększyć gospodarcze wykorzystanie UPS, np. odpowiednio przygotować surowce przed spalaniem, określić wymagania środowiskowe dla UPS, stworzyć warunki do ich wykorzystania (ekoprojektowanie) lub zwracania w sektorze budowlanym, m.in. jako składnik nasypów, betonu, warstw konstrukcyjnych, etc. Do podstawowych działań na rzecz transformacji GOZ zalicza się również opracowanie wytycznych dla Bezodpadowej Energetyki Węglowej (BEW), studium wykonalności dedykowanej platformy na surowce wtórne oraz analizy potencjału otwierania i wykorzystywania hałd odpadów. Wskazane działania mają na celu dążenie do gospodarki bezodpadowej oraz wydłużenie cyklu życia, co jest zbieżne w badaniami zawartymi w niniejszej pracy. Wykorzystywanie w przemyśle UPS z ITPOK doskonale wpisuje się w działania na rzecz transformacji GOZ. Ponadto UPS z ITPOK charakteryzują się większą uciążliwością środowiskową, ponieważ np. popiół lotny z ITPOK zaliczany jest do odpadów niebezpiecznych, podczas gdy popiół lotny ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego klasyfikuje się jako odpad inny niż niebezpieczny.

Mapa drogowa GOZ wskazuje kierunek działań postępowania z UPS, natomiast analiza cyklu życia pozwala na sprecyzowanie największej uciążliwości środowiskowej dla danego procesu lub składnika produktu. W niniejszej pracy przeprowadzono analizę śladu węglowego oraz wpływ na środowisko dla kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych dla 4 scenariuszy. Analiza śladu węglowego polega na obliczeniu całkowitej emisji gazów cieplarnianych przedstawionej w ekwiwalencie CO₂. Jest to istotne ze względu wprowadzenie procesów

dekarbonizacji lub szukanie rozwiązań i kierunków działań w zasadach GOZ. W niniejszej pracy największą emisję oraz zużycie energii wskazano przy produkcji cementu (ze wszystkich analizowanych składników). Drugą rozpatrywaną kategorią wpływu było wyczerpywanie się surowców abiotycznych. Szukanie zamienników kruszywa naturalnego nie tylko zwiększa ulgę środowiskową, ale również może przyczynić się do większej stabilności gospodarczej kraju w branży budowlanej i wytwórczej. Jak wspomniano, udział przemysłu w polskim PKB jest wyższy od średniej europejskiej, w związku z czym wykazuje zapotrzebowanie na surowce. Większe uniezależnienie od surowców naturalnych może zmniejszać ryzyka związane z legislacjami, transportem lub ewentualną niepewną sytuacją geopolityczną. W mapie drogowej wskazano również na zalegające hałdy UPS. Podejście przedstawione w pracy mające na celu zagospodarowanie UPS z procesu spalania jest zgodne z transformacją wskazaną w Mapie Drogowej, aby hałdy zostały rozbierane, a materiały wykorzystywane w budownictwie.

Wdrożenie wyników tej pracy może przyczynić się do zmniejszenia ilości prób eksperymentalnych, które trzeba będzie wykonać z UPS zalegającymi na hałdach, a możliwym efektem będzie szybsze wykorzystywanie ich do celów budowlanych, co domknie obieg. Zalegające na hałdach odpady mogą być doskonałym źródłem substytucji składników wykorzystywanych w przemyśle, dlatego prace związane z zagospodarowaniem UPS z ITPOK również mogą przyczynić się do zwiększenia zainteresowania żużłami i popiołami z innych gałęzi przemysłu. Analiza wyczerpywania się surowców abiotycznych potwierdziła, że największą ulgę środowiskową przyniesie zastąpienie kruszywa naturalnego (w niniejszej pracy bazaltu) kruszywem z recyklingu, co jedynie potwierdza słuszność kierunku badań, który jest tożsamy z działaniami opisanymi w mapie drogowej GOZ.

W niniejszej pracy przeprowadzono również diagnostykę struktury betonu oraz badanie wymywalności metali ciężkich i innych zanieczyszczeń. Badania potwierdziły, iż zanieczyszczenia wbudowały się w matryce mieszanki (badania z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego) oraz poprawnie zimmobilizowały (badania wymywalności zanieczyszczeń z wyciągów wodnych z rozkruszonych bloczków betonowych).

Ponadto przeprowadzono badania fitotoksyczności wytworzonych betonów, które potwierdziło, że betony są neutralne dla środowiska. Badanie wykonano na ziarnach rzeżuchy ogrodowej. Wzrost korzenia i pędu rośliny nie był zahamowany, jak miało to miejsce w

przypadku podłoża wykonanego z samego popiołu lotnego, ani stymulowany, jak miało to miejsce w przypadku podłoża wykonanego z żużla.

Reasumując, praca i wyniki pracy przebiegły zgodnie z założeniami, zanieczyszczenia zostały zimmobilizowane, wykazano możliwość zredukowania ilości kruszywa naturalnego oraz cementu w mieszance, jednocześnie mieszanka jest mrozoodporna, nisko nasiąkliwa, a wytrzymałość optymalna.

Wykorzystanie UPS z ITPOK pozwoli na zmniejszenie wykorzystania surowców mineralnych w branży budowlanej, wg szacunków w Europie ponad 30 mln Mg.

Wykorzystanie UPS jest nie tylko ważnym elementem domykania obiegu surowcowego, ale również zostaje zaoszczędzona energia, zmniejszona emisja i koszty produkcyjne, a zarazem materiały nie są deponowane bądź wykorzystywane do mniej wartościowych procesów.

7. WNIOSKI

Efektem pracy jest stworzenie technologii wytwarzania materiału budowlanego zgodnego z zasadami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ), polegającego na wykorzystaniu Ubocznych Produktów Spalania (UPS) z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w mieszance betonowej przy jednoczesnym obniżeniu śladu węglowego i zmniejszeniu zużycia abiotycznych surowców naturalnych.

Popiół lotny z ITPOK jest odpadem niebezpiecznym zawierającym metale ciężkie oraz inne zanieczyszczenia, np. siarkę, chlor. Odpady tego typu są zwykle składowane w starych kopalniach soli, manganu i potasu. W ten sposób traconych jest dużo surowców mineralnych. Wykazano, że możliwe jest jego wykorzystanie w mieszance betonowej jako składnik inny niż klinkier zgodnie z założeniami GOZ.

Podobnie żużle z ITPOK nie były materiałem powszechnie wykorzystywanym w mieszankach betonowych. W pracy wykazano, że jest możliwość wykorzystania żużla z ITPOK bez powodowania dodatkowego zagrożenia dla środowiska. W pracy wykazano, że żużel z ITPOK może pełnić rolę kruszywa lekkiego z recyklingu.

W pracy przeprowadzono analizę fizykochemiczną UPS z ITPOK, analizę właściwości technologicznych zaczynów i zapraw cementowych oraz analizę cech mechanicznych i trwałościowych betonów. Przeprowadzono również diagnostykę wytworzonych mieszanek oraz sprawdzono wpływ odpadów na strukturę wewnętrzną betonu. Jak również przeanalizowano wytworzone mieszanki pod kątem środowiskowym.

W ramach analizy środowiskowej zbadano wpływ na środowisko w kategorii wyczerpywania zasobów abiotycznych oraz zmiany klimatu (ślad węglowy). W pracy przeanalizowano scenariusze dla opracowanych mieszanek betonowych. W mieszankach starano się wykorzystać jak największy udział UPS z ITPOK, aby zmaksymalizować pozytywny efekt środowiskowy, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednich właściwości mechanicznych, trwałościowych i wytrzymałościowych zawartych w normach i regulacjach budowlanych. Badania analizy cyklu życia w przytoczonych dwóch kategoriach wykazały, że wszystkie przeanalizowane scenariusze dla wytworzonych betonów z dodatkiem UPS z ITPOK są źródłem ulgi środowiskowej w porównaniu z betonem referencyjnym. W badaniach zdefiniowano 4 scenariusze dla wytworzenia 1 kg betonu (1. Beton z popiołem lotnym; 2.

Beton z żużlem; 3. Beton z popiołem lotnym i żużlem, 4. Beton referencyjny). Wykazano, że największa ulga środowiskowa występuje w scenariuszu 3, a jej różnica w porównaniu ze scenariuszem 4 (referencyjnym) wynosi $1,27E-05$ kg CO₂ eq na 1 kg betonu (dla kat. wpływu zmiana klimatu (śladu węglowego)) oraz $1,22E-08$ kg Sb eq na 1 kg betonu i $5,45E-02$ MJ na 1 kg betonu (dla kat. wpływu wyczerpania się zasobów abiotycznych).

Analiza środowiskowa obejmowała również badanie fitotoksyczności z wykorzystaniem ziaren rzeżuchy. Badanie wykazało, że:

- Podłoże z popiołu lotnego z ITPOK wykazuje inhibicję pędu (średnio 99%) i korzenia (99%). Oznacza to całkowite wstrzymanie rozwoju rośliny.
- Podłoże z żużla z ITPOK wykazuje stymulację na długość korzenia (średnio -78%), natomiast inhibicję na rozwój pędu (średnio 32%)
- Wyciąg z żużla wykazuje stymulację korzenia (średnio -73%) oraz pędu (średnio -36%).
- Wyciąg z popiołu wykazuje inhibicję na długość pędu (średnio 94%) i korzenia (średnio 6,5%).
- Wyciąg z bloczków jest neutralny dla rozwoju rośliny, co oznacza immobilizację zanieczyszczeń.

Wykonano również badanie wymywalności metali ciężkich i innych zanieczyszczeń z UPS z ITPOK oraz wykonanych betonów z dodatkiem UPS z ITPOK. Badania wykazały, że mieszanki poprawiły immobilizację zanieczyszczeń zawartych w surowych UPS z ITPOK, a zawartość zanieczyszczeń nie przekroczyła dopuszczalnych norm środowiskowych. Badania wskazały, że metale ciężkie zostały zimmobilizowane na poziomie minimum 80%, gdzie w większości były to wartości na poziomie 90%.

Na terenie UE w 2017 roku wytworzono ponad 30 mln Mg UPS z ITPOK, które mogą zostać zagospodarowane w betonie. UPS dla ITPOK (o średniej moce przerobowej 210 tys. Mg/rok) stanowią koszt na poziomie około 986 mln zł (406 mln zł żużel oraz 580 mln zł popiół na rok 2020 [248]). Pokazuje to duży potencjał ekonomiczny i aplikacyjny wykorzystania UPS z ITPOK, który w znaczący sposób może poprawić bilans surowcowy w branży budowlanej.

Przeprowadzone badania eksperymentalne oraz analiza otrzymanych wyników potwierdziły postawione w pracy tezy mówiące o wykorzystaniu UPS z ITPOK w betonie o zwiększonej szczelności w celu immobilizacji zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie, chlor czy siarka

zgodnie z założeniami GOZ. Do najważniejszych wniosków związanych z wpływem zastosowania UPS z ITPOK na mieszankę betonową należą:

a) Zgodność z normą PN-60/B-23011 - żużel jako składnik betonu

- Gęstość objętościowa żużla wynosi 1077,33 kg/m³, a tym samym nie przekracza normowej wielkości (1800 kg/m³), w związku z tym żużel sklasyfikowano jako kruszywo lekkie.
- Norma opisuje ziarna żużla jako okrągłe lub podłużne o frakcji 2-20 mm. Ziarna okrągłe są twarde, a w związku z tym odporne na ścieranie. Żużel zawiera szkło, które może odpowiadać tej charakterystyce. Ziarna podłużne (wydłużone) są kruche. Do ziaren kruchych może należeć porcelana i spieki.
- Maksymalny udział węgla w żużlu, stwierdzony przez prażenie wynosi do 30%. Kruszywo przeznaczone do betonu zbrojonego nie powinno przekraczać 5%. Całkowita strata prażenia żużla wyniosła 3,71%, w związku z czym, żużel mieści się w normie dla obu betonów (zbrojonego i bez zbrojenia).
- Maksymalny udział siarki w żużlu powinien wynosić do 3%. Stwierdzono 0,3% siarki w badanym żużlu, w związku z czym mieści się w normie.
- Tlenek wapniowy znajdujący się w żużlu w ilości do 8% jest nieszkodliwy. W badanym żużlu znajduje się 1,46% wapnia i 2,04% tlenku wapnia.
- Nie nastąpił rozpad żelazowy. Rozpad żelazowy zachodzi przy zawartości żelaza powyżej 3%.
- Węgiel organiczny nie przekracza 3%, dlatego nie stanowi zagrożenia dla struktury mieszanki oraz estetyki powierzchni zewnętrznej (tudzież powierzchni widocznej).
- Żużel z ITPOK nie jest radioaktywny ponieważ instalacja wyposażona została w bramę do pomiaru radioaktywności odpadów komunalnych. Jeżeli instalacja nie byłaby wyposażona w bramę, żużel należałoby przebadać zgodnie z instrukcją ITB nr 234 pod kątem pierwiastków promieniotwórczych potasu K-40, uranu U-238, toru Th-232 wraz z izotopami promieniotwórczymi szeregu uranowego i torowego.

b) Zgodność z normą PN-EN 450-1 – popiół lotny jako składnik betonu

- Popiół lotny zaklasyfikowano do kategorii B pod kątem strat prażenia, które wynoszą poniżej 7%.
- Ilość chlorków jest zgodna z normą i zawiera poniżej 10%. Zawartość chloru w popiele lotnym wynosi 0,89%.

- Wg normy dopuszczalna ilość SO_3 wynosi 3%. Popiół lotny przekracza ten udział. Zawartość siarki wynosi 3,29%, natomiast ilość SO_3 wynosi 8,23%. Pomimo przekroczonego udziału siarki, badanie betonów wykazało odporność na agresję siarczanową. W związku z tym badany popiół lotny można wykorzystać w przedstawionym składzie, jednak nie jest zalecany do stosowania w betonie, który występuje w kontakcie z elementami drewnianymi ponieważ może wpłynąć na powstanie siarkowodoru, sprzyjającemu powstaniu grzyba.
 - W popiele lotnym nie jest przekroczona normowa wartość 100 mg/kg rozpuszczalnych związków fosforu, która wynosi 0,18 mg/dm³.
 - Popiół lotny z ITPOK nie jest radioaktywny ponieważ instalacja wyposażona jest w bramę do pomiaru radioaktywności odpadów komunalnych. Jeżeli instalacja nie byłaby wyposażona w bramę, popiół należałoby przebadać zgodnie z instrukcją ITB nr 234 pod kątem pierwiastków promieniotwórczych potasu K-40, uranu U-238, toru Th-232 wraz z izotopami promieniotwórczymi szeregu uranowego i torowego.
 - Określono kategorię S dla mączki popiołu lotnego.
 - Węgiel organiczny nie przekracza 3%, dlatego nie stanowi zagrożenia dla struktury oraz estetyki mieszanki.
 - Wapń stanowi 7,48%, a CaO 10,46%, co przekracza dopuszczalną wartość wapna wolnego 1,5%. W takim wypadku należy wykonać badanie stałości objętości, które 10 mm. Badanie z wykorzystaniem pierścienia Le Chateliera wypadło pomyślnie, w związku z tym pomimo przekroczenia wapna, popiół może być wykorzystany pod kątem powstawania naprężeń, prowadzących do pojawiania się rys i spękań związanych z występowaniem wapnia.
 - Badanie z wykorzystaniem pierścienia Le Chateliera wyklucza również powstawanie naprężeń, prowadzących do pojawiania się rys i spękań związanych z występowaniem zbyt dużej ilości tlenków magnezu 4% i siarki (powyżej 3%).
- c) Wpływ popiołu lotnego na mieszankę:
- Konsystencja zapraw zawierających popiół lotny i bez popiołu lotnego jest podobna bezpośrednio po wymieszaniu. Zaprawy zawierające popiół lotny wykazują wolniejszy spadek konsystencji w czasie. Wszystkie zaprawy charakteryzowały się czasem urabialności wystarczającym do bezproblemowej aplikacji.
 - Skuteczność domieszki napowietrzającej jest obniżona przez zawartość popiołu lotnego w kompozycji, ale zawartość powietrza jest dla tej zaprawy bardziej stabilna w czasie w porównaniu z zaprawą wzorcową w nieznaczny sposób.

- Popiół lotny ze względu na zawartość cynku nieznacznie wydłuża początkowy czas wiązania. Z tego samego powodu jest zmniejszona wytrzymałość na ściskanie i zginanie we wczesnej fazie utwardzania.
- Popiół lotny (dodanych w proporcjach przedstawionych w pracy) nie wpływa na wodochłonność i stabilność objętościową zapraw. To ostatnie potwierdza zarówno próba wytrzymałości cementu, jak i próba skurczu zapraw.
- Popiół lotny (dodanych w proporcjach przedstawionych w pracy) nie zmienia morfologii matrycy cementowej widocznej na obrazach SEM oraz składu fazowego badanego na dyfraktogramach XRD.

d) Wpływ żużla na mieszankę:

- Żużel bez waloryzacji, a tym samym żużel nieustabilizowany powoduje pęcznienie mieszanki. Żużel z niskim stopniem waloryzacji również może powodować pęcznienie mieszanki ze względu na zawartość glinu, a w konsekwencji w reakcji w obecności alkaliów powstanie lotnego wodoru.
- Żużel charakteryzuje się niejednorodnym, kanciastym kształtem ziarna oraz nierównomiernie rozmieszczonymi porami. Kształt uziarnienia żużla klasyfikuje go jako kruszywo lekkie. Żużel obniża wytrzymałość mieszanki. W związku z mniejszą gęstością żużla następuje odciążenie elementów budowlanych, przez co może być zastosowana mniejsza wytrzymałość betonu.
- Konsystencja zapraw zawierających żużel posiada bardzo niską urabialność. W celu poprawy konsystencji, żużel należy uprzednio namoczyć wodą, co poprawia konsystencję.
- Żużel został wykorzystany jako kruszywo lekkie, przez co wytrzymałość mieszanki jest niższa niż w przypadku wykorzystania np. bazaltu, jednak gęstość, tudzież masa mieszanki jest niższa, przez co elementy z wykorzystaniem żużla będą lżejsze.
- Zbadany żużel był nieaktywnym składnikiem betonu, w związku z czym nie miał wpływu na wiązanie cementu, a tym samym na zmianę morfologii matrycy cementowej widocznej na obrazach SEM oraz składu fazowego badanego na dyfraktogramach XRD.

e) Dodatkowe konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań:

- Popiół denny (paleniskowy) jest odpadem palnym o wysokim stężeniu zanieczyszczeń, przez co zasugerowano zawrócenie go do ponownego spalania.

Obecnie branża gospodarki odpadami zapewnia efektywne zbieranie, transport i recykling większości odpadów, jednak, aby osiągnąć neutralność klimatyczną, Unia Europejska wskazała cel całkowitego odejścia od składowania odpadów, przez co ostatnim elementem hierarchii postępowania z odpadami ma być termiczne przekształcanie. Kontrolowane spalanie odpadów pozwala na efektywny odzysk energii oraz oczyszczanie gazów odlotowych, przez co zanieczyszczenia nie przedostają się do środowiska. Ze spalania frakcji komunalnej odpadów powstają dwa podstawowe UPS, do których należy żużel oraz popiół lotny z oczyszczania gazów odlotowych. W pracy przeprowadzono szereg badań, które pozwoliły stworzyć koncepcję tworzenia betonu o zwiększonej szczelności z wykorzystaniem UPS z ITPOK. Przedstawione składy mieszanek w scenariuszach 1, 2, 3 zapewniają zmniejszenie wymywalności metali ciężkich o co najmniej 80%, co jest potwierdzeniem **I hipotezy badawczej** (*Zastosowanie UPS z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w mieszance betonowej przyczynia się do zmniejszenia wymywalności metali ciężkich, o ponad 80%*). Technologia zwiększa immobilizację również pozostałych zanieczyszczeń oraz spełnia wymogi wymywalności zawarte w Rozporządzeniu Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2014 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz. U. Poz. 1800) oraz Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.

W celu wytworzenia mieszanki betonowej wykorzystano popiół lotny jako składnik inny niż klinkier oraz żużel jako zamiennika kruszywa lekkiego (naturalnego). Wykorzystanie UPS z ITPOK w betonie przyczyniło się do zmniejszenia śladu węglowego w porównaniu do wytworzenia konwencjonalnego betonu, co jest potwierdzeniem **II hipotezy badawczej** (*Wykorzystanie popiołu lotnego jako składnika innego niż klinkier w betonie lub żużla jako zamiennika kruszywa lekkiego (naturalnego) przyczyni się do obniżenia śladu węglowego w porównaniu do wytworzenia konwencjonalnej mieszanki betonowej*).

Badania przeprowadzone w pracy wykazały, że żużel z ITPOK można wykorzystać w betonie, jednak w związku z charakterystyką ziarna wymaga on dodatkowej pielęgnacji – namoczenia wodą przed wykorzystaniem w betonie. Mieszanki, które zostały wykonane bez tego zabiegu straciły swoje właściwości, np. urabialność, czy rozplływ. Namoczenie żużla z ITPOK ograniczyło również skurcz, co sprzyjało właściwościom mechanicznym betonu, jednocześnie uszczelniając go. Ponadto istotnym etapem w obróbce żużla jest jego wysoki

poziom waloryzacji, co przekłada się na brak pęcznienia. Przytoczone wnioski są potwierdzeniem spełnienia **III hipotezy badawczej** (*Opad 19 01 12 (żużel) jako kruszywo lekkie nasączone wodą zapewnia pielęgnację wewnętrzną sprzyjającą uszczelnieniu betonu i ograniczeniu skurczu*).

Dzięki zagospodarowaniu UPS z ITPOK w mieszance betonowej są one w efektywny sposób wykorzystywane, przez co obieg zostaje domknięty. Ponadto zużycia naturalne surowców zostaje zmniejszone co potwierdza wynik badania zużycia surowców abiotycznych. Wyniki analizy środowiskowej w kategorii wpływu zmianach klimatu (ślądu węglowego) potwierdza zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w wytworzonych scenariuszach 1-3, w porównaniu do scenariusza 4. Tworzenie pełnowartościowych betonów z dodatkiem UPS z ITPOK jest zgodne z zasadami GOZ, co stanowi potwierdzenie **IV hipotezy badawczej** (*Jest możliwe stworzenie betonu z wykorzystaniem UPS z ITPOK w taki sposób, aby prowadziło to do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych oraz zużycia surowców abiotycznych w porównaniu z betonem konwencjonalnym i jest to zgodne koncepcją Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ)*).

Wyniki pracy mogą być zastosowane w przemyśle. Wdrożenie zagospodarowania UPS z IPOK obniża ilość odpadów na składowiskach, wydobycie surowców naturalnych, ślad węglowy, a tym samym emisję gazów cieplarnianych do atmosfery, jak i koszty związane z utylizacją odpadów oraz wytworzeniem mieszanki budowlanej.

Biorąc pod uwagę powyższe, można rozważyć dalsze badania eksperymentalne, które będą miały na celu zwiększenie udziału popiołu lotnego w mieszance budowlanej z wykorzystaniem obróbki wstępnej. Badania mogą obejmować również mieszanki geopolimerowe ponieważ właściwości, które wykazuje popiół lotny są podstawą do wykonania mieszanki geopolimerowej. Wysoka zawartość krzemionki również jest dobrym kierunkiem nad stworzeniem glinokrzemianów bez użycia wysokoemisyjnego i energochłonnego cementu. Zwiększenie udziału popiołu lotnego i zrezygnowanie z cementu zdecydowanie obniży ślad węglowy.

Praca doktorska została zrealizowana dzięki wsparciu finansowemu w ramach Programu „Diamentowy Grant” o numerze rejestracyjnym projektu DI2018014048 oraz numerze umowy 0140/DIA/2019/48 i wielkości 220 000 zł przyznawanego ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki (na dzień przyznania Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego).

8. LITERATURA

- [1] Zbiór inicjatyw politycznych Komisji Europejskiej - EU Green Deal - European Compost Network. <https://www.compostnetwork.info/eu-green-deal/> (dostęp 19.09.2021).
- [2] Zbiór inicjatyw politycznych Komisji Europejskiej. Priorytety Europejskiego Zielonego Ładu. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl (dostęp 02.05.2023).
- [3] Zbiór inicjatyw politycznych Komisji Europejskiej. Raporty i dokumentacja. European Green Deal.” https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/european-green-deal-communication_en.pdf (dostęp 19.09.2021).
- [4] Plan działania na rzecz przemian i przeobrażeń świata. The 17 goals of the Sustainable Development. United Nations.” <https://sdgs.un.org/goals> (dostęp 16.11.2021).
- [5] Łązniewska-Piekarczyk B. *et al.*, “MSWIBA Formation and Geopolymerisation to Meet the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs) and Climate Mitigation,” *Buildings 2022, Vol. 12, Page 1083*, vol. 12, no. 8, p. 1083, Jul. 2022, doi: 10.3390/BUILDINGS12081083.
- [6] Poranek N., Łązniewska-Piekarczyk B., Lombardi L., Czajkowski A., Bogacka M., and Pikoń K., “Green Deal and Circular Economy of Bottom Ash Waste Management in Building Industry—Alkali (NaOH) Pre-Treatment,” *Materials 2022, Vol. 15, Page 3487*, vol. 15, no. 10, p. 3487, May 2022, doi: 10.3390/MA15103487.
- [7] Poranek N., Łązniewska-Piekarczyk B., Czajkowski A., and Pikoń K., “Circular Economy for Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash (MSWIBA) Management in Mortars with CSA and CEM I, MSWIBA Glassy Phase, and DTG,” *Energies 2022, Vol. 15, Page 135*, vol. 15, no. 1, p. 135, Dec. 2021, doi: 10.3390/EN15010135.
- [8] Dokument Rady Unii Europejskiej, “Gospodarka odpadowa i recykling: Rada przyjmuje przepisy - Consilium.” <https://www.consilium.europa.eu/pl/press/press-releases/2018/05/22/waste-management-and-recycling-council-adopts-new-rules/> (dostęp 12.09.2020).
- [9] Aktualności Parlamentu Europejskiego “Zarządzanie odpadami w UE: Fakty i liczby (infografika)” <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20180328STO00751/zarzadzanie-odpadami-w-ue-fakty-i-liczby-infografika> (dostęp 12.09.2020).
- [10] Ramos A., Afonso Teixeira C., and Rouboa A., “Environmental Analysis of Waste-to-Energy—A Portuguese Case Study,” *Energies (Basel)*, vol. 11, no. 3, p. 548, Mar. 2018, doi: 10.3390/en11030548.
- [11] Thabit Q., Nassour A, and Nelles M., “Potentiality of Waste-to-Energy Sector Coupling in the MENA Region: Jordan as a Case Study,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 11, p. 2786, Jun. 2020, doi: 10.3390/en13112786.

- [12] Ramowa Dyrektywa o odpadach. Komisja Europejska “Directive 2008/98/EC on waste (Waste Framework Directive) - Environment - European Commission.” <https://ec.europa.eu/environment/waste/framework/> (dostęp 12.08.2020).
- [13] Rolewicz-Kalińska A., Lelicińska-Serafin K., and P. Manczarski, “The Circular Economy and Organic Fraction of Municipal Solid Waste Recycling Strategies,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 17, p. 4366, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13174366.
- [14] Escamilla-García P.E., Camarillo-López R. H., R. Carrasco-Hernández, E. Fernández-Rodríguez, and J. M. Legal-Hernández, “Technical and economic analysis of energy generation from waste incineration in Mexico,” *Energy Strategy Reviews*, vol. 31, p. 100542, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.esr.2020.100542.
- [15] Wajda A., “Management of wastes from energy industry in the frame of circular economy on the example of microspheres,” *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, vol. 18, no. 4.3, pp. 71–78, 2018, doi: 10.5593/SGEM2018V/4.3/S05.009.
- [16] Kajda-Szcześniak M., Jaworski T., and Wajda A., “Theoretical and experimental model of the combustion process in a layer on the grate of the waste thermal treatment installation,” *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, vol. 19, no. 5.2, pp. 759–766, 2019, doi: 10.5593/SGEM2019/5.2/S20.095.
- [17] Kumar Patel A., Wajda A., Brociek R., and M. Pleszczy, “Optimization of Energy Recovery from Hazardous Waste in a Waste Incineration Plant with the Use of an Application,” *Processes 2022, Vol. 10, Page 462*, vol. 10, no. 3, p. 462, Feb. 2022, doi: 10.3390/PR10030462.
- [18] Schwarz A. E., Ligthart, D T. N., Godoi Bizarro, P. De Wild, B. Vreugdenhil, and T. Van Harmelen, “Plastic recycling in a circular economy; determining environmental performance through an LCA matrix model approach”, doi: 10.1016/j.wasman.2020.12.020.
- [19] Ministerstwo Rozwoju, Pracy i Technologii. Mapa Drogowa Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym. 2019. <https://www.gov.pl/web/rozwoj-praca-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz> (dostęp 24.01 2021).
- [20] Dokument prawny: Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1453384154337&uri=CELEX:52015DC0614> (dostęp 19.10.2021).
- [21] Dyrektywa europejska “Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0098> (dostęp 19.09.2021).
- [22] Plan działania dla Gospodarki o Obiegu Zamkniętym “Circular economy action plan.” https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en (dostęp 28.04.2023).

- [23] Cele dla wdrożenia GOZ “The circular economy package: new EU targets for recycling. European Parliament.”
<https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20170120STO59356/the-circular-economy-package-new-eu-targets-for-recycling> (dostęp 19.09.2021).
- [24] Pikoń K., Poranek N., Czajkowski A., and Łaźniewska-Piekarczyk B., “Poland’s Proposal for a Safe Solution of Waste Treatment during the COVID-19 Pandemic and Circular Economy Connection,” *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 3939, vol. 11, no. 9, p. 3939, Apr. 2021, doi: 10.3390/APP11093939.
- [25] Dyrektywa Komisji Europejskiej “The Industrial Emissions Directive - Environment - European Commission.”
<https://ec.europa.eu/environment/industry/stationary/ied/legislation.htm> (dostęp 19.09.2021).
- [26] Lijuan F., Guosheng F., Bing L., S. Qi, Z. Xiangdong, and Zhen S., “Working performance and microscopic mechanistic analyses of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash-based self-foaming filling materials,” *Constr Build Mater*, vol. 361, p. 129647, Dec. 2022.
- [27] Shan C., Jing ., Pan L., Zhou L., Pan X., and Lu L., “Hydrothermal solidification of municipal solid waste incineration fly ash,” *Research on Chemical Intermediates* 2011 37:2, vol. 37, no. 2, pp. 551–565, Feb. 2011, doi: 10.1007/S11164-011-0287-X.
- [28] Garcia-Lodeiro I, Carcelen-Taboada V., Fernández-Jiménez A., and Palomo A., “Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator,” *Constr Build Mater*, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079.
- [29] Liu B., Yang Q.W., and Zhang S. G., “Integrated utilization of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash for preparation of foam glass–ceramics,” *Rare Metals* 2019 38:10, vol. 38, no. 10, pp. 914–921, Sep. 2019, doi: 10.1007/S12598-019-01314-2.
- [30] Poranek N., Łaźniewska-Piekarczyk B., Czajkowski A., and Pikoń K., “Possibilities of Management of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration Plant in Building Industry in the Circular Economy,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1203, no. 3, p. 032087, Nov. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1203/3/032087.
- [31] Poranek N., Łaźniewska-Piekarczyk B., Czajkowski A, Zajusz-Zubek E., and Pikoń K. “Secondary waste management as a part of european green deal and sustainable development goals (sdg),” *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, vol. 21, no. 6.2, pp. 115–122, 2021, doi: 10.5593/SGEM2021V/6.2/S26.17.
- [32] Raport Europejskiej Konfederacji zrzeszające podmioty zajmujące się termicznym przekształcaniem “CEWEP - The Confederation of European Waste-to-Energy Plants.” <https://www.cewep.eu/municipal-waste-treatment-2019/> (accessed May 22, 2022).

- [33] Bogacka M., Poranek N., Łązniewska-Piekarczyk B., and Pikoń K., “Removal of Pollutants from Secondary Waste from an Incineration Plant: The Review of Methods,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 23, Nov. 2020.
- [34] Sprawozdanie z eksploatacji ITPOK za 2018 rok : ITPOK Poznań. <https://www.suez-zielonaenergia.pl/podsumowanie-eksploatacji-2018-rok/> (dostęp 12.09.2020).
- [35] Poranek N. and Łązniewska-Piekarczyk B., “Konieczność budowy instalacji końcowych oraz zagospodarowanie odpadów w nich powstających ze szczególnym uwzględnieniem ITPOK.,” *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*, pp. 206–211, 2019.
- [36] Ewa Hupka M.D, Rzechuła J., Choromańska E., “Kierunki zagospodarowania popiołu i żużla ze spalarnia zaolejonych odpadów,” 2000.
- [37] Zarębska K., Gazda-Grzywacz M., Błaszczak A., Baran P., and Wróbel W., “Synteza geopolimerów z popiołów lotnych z zakładu termicznego przekształcania odpadów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego.”
- [38] Czop M., Łązniewska-Piekarczyk B., Piec L., Poranek N., and M. Sylwa, “Impact of immobilization on the leachability of the pollutants from the concrete matrix made on the basis of concrete dust from the flue gas treatment.,” *19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference*, vol. 19, no. 5.2, pp. 453–460, 2019.
- [39] Wen Z., Di J., Liu S., J. Han, and Lee J. C. K., “Evaluation of flue-gas treatment technologies for municipal waste incineration: A case study in Changzhou, China,” *J Clean Prod*, vol. 184, pp. 912–920, May 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.02.282.
- [40] Garbacz A., and Urbańska P, “Ślad węglowy betonu,” *Technologie*, vol. 4, pp. 56–61, 2021.
- [41] Raport dla Celów Zrównoważonego Rozwoju “SDG - raport 2020 Polska na drodze zrównoważonego rozwoju.” <https://raportsdg.stat.gov.pl/2020/cel12.html> (dostęp 15.05.2023).
- [42] Opracowanie techniczne “Kruszywa w składzie betonu. ,” *Góraźdze*, pp. 1–6, 2013.
- [43] Opracowanie branżowe “Dekarbonizacja budownictwa – PLGBC.” <https://plgbc.org.pl/zrownowazone-budownictwo/dekarbonizacja-budownictwa/> (dostęp 15.05.2023).
- [44] Raport. Cele Zrównoważonego Rozwoju 2020 “SDG - raport 2020.” <https://raportsdg.stat.gov.pl/2020/cel6.html> (dostęp 15.05.2023).
- [45] Opracowanie branżowe “W kierunku budownictwa ekologicznego - Inżynier Budownictwa.” <https://inzynierbudownictwa.pl/w-kierunku-budownictwa-ekologicznego/> (dostęp 15.05.2023).
- [46] Opracowanie branżowe “Technologia rusztowa w 90 proc. europejskich spalarni.” <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/Polska-potrzuje-spalarni-tak-jak-potrzuje-autostrad-478.html> (dostęp 16.05.2023).
- [47] Rémond S., Pimienta P., and Bentz D.P., “Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I.

- Experimental study,” *Cem Concr Res*, vol. 32, no. 2, pp. 303–311, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00674-3.
- [48] Liu Y., Zhu W., and Yang E.H., “Alkali-activated ground granulated blast-furnace slag incorporating incinerator fly ash as a potential binder,” *Constr Build Mater*, vol. 112, pp. 1005–1012, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.153.
- [49] Pan J.R., Huang C., Kuo J.J., and Lin S.H., “Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement,” *Waste Management*, vol. 28, no. 7, pp. 1113–1118, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.WASMAN.2007.04.009.
- [50] Tang J. and Steenari B.M., “Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd,” *Waste Management*, vol. 48, pp. 315–322, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.WASMAN.2015.10.003.
- [51] Wang F.H., Zhang F., Chen Y.J., Gao J., and Zhao B., “A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash,” *J Hazard Mater*, vol. 300, pp. 451–458, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2015.07.037.
- [52] Zheng L., Wang C., Wang W., Shi Y., and Gao X., “Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: Effects of water-wash,” *Waste Management*, vol. 31, no. 2, pp. 311–317, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.WASMAN.2010.05.015.
- [53] Łagosz A., Tracz T., and Mróz R., “Extending the Life Cycle of Cement Binders by Partially Replacing Portland Cement with Different Types Fluidized Bed Combustion Fly Ash,” *Minerals 2021, Vol. 11, Page 690*, vol. 11, no. 7, p. 690, Jun. 2021, doi: 10.3390/MIN11070690.
- [54] Hager I., Tracz T., Choińska M., and Mróz K., “Effect of cement type on the mechanical behavior and permeability of concrete subjected to high temperatures,” *Materials*, vol. 12, no. 18, Sep. 2019, doi: 10.3390/MA12183021.
- [55] Feiz R., Ammenberg J., Baas L., Eklund M., Helgstrand A., and Marshall R., “Improving the CO₂ performance of cement, part I: utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry,” *J Clean Prod*, vol. 98, pp. 272–281, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2014.01.083.
- [56] Zimka R., Hajto D., and Marcinkiewicz K., “CSA Cements based on calcium sulfoaluminates,” *Builder*, vol. 20, no. 10, pp. 80–82, 2016 www.concretecountertopinstitute.com/csa-cements-rapid-strength-with-a-low-carbon (dostęp 29.11.2021)
- [57] Grabowska E., “Wpływ zeolitu na proces wiązania jonów siarczanowych w kompozytach cementowo -wapiennych,” 2013.
- [58] Decyzja wykonawcza komisji UE 2019/2010 z dnia 12 listopada 2019 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w odniesieniu do spalania odpadów, Bruksela, 2019.

- [59] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20150001277> (dostęp 24.12.2020).
- [60] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2020 poz. 10.
- [61] Martysz G. and Weglinski S., “Laboratoryjne badania żużla ze spalania odpadów komunalnych dla zastosowań budownictwa drogowego”, https://www.researchgate.net/publication/357662170_Laboratoryjne_badania_zuzla_ze_spalania_odpadow_komunalnych_dla_zastosowan_budownictwa_drogowego (dostęp 05.04.2023)
- [62] Kraszewski C., “Właściwości techniczne i chemiczne żużli ze spalania odpadów komunalnych (IBA) oraz możliwości ich zastosowania w budownictwie drogowym. Instytut Badawczy Dróg i Mostów w Warszawie Zakład Geotechniki i Fundamentowania, 2014 <https://www.researchgate.net/publication/277619733> (dostęp 22.05.2023)
- [63] PN-EN 13242+A1:2010: Kruszywa do niezwiązanych i związanych hydraulicznie materiałów stosowanych w obiektach budowlanych i budownictwie drogowym.
- [64] PN-EN 13285:2010: Mieszanki Niezwiązane – Specyfikacja.
- [65] Keppert M and at all., “Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement of Portland cement and fine aggregates in concrete,” *Cement, Wapno, Beton*, vol. 15(4):187, 2010, https://www.researchgate.net/publication/298504421_Municipal_solid_waste_incineration_ashes_and_their_potential_for_partial_replacement_of_Portland_cement_and_fine_aggregates_in_concrete (dostęp 05.04.2023)
- [66] Mądrowski J., Kostrzewski W. Wojciechowska A., “Problematyka wykorzystania odpadów typu żużle ze spalarni śmieci komunalnych do produkcji betonów,” 2017.
- [67] Opracowanie techniczne. Mieszanki niezwiązane do dróg krajowych, Wymagania Techniczne WT-4, Warszawa, 2010.
- [68] BS EN 15167–1:2007: Ground Granulated Blast Furnace Slag for Use in Concrete, Mortar and Grout—Part 1: Definitions, Specifications and Conformity Criteria; British Standards Institution (BSI): London, UK, 2007”.
- [69] Saikia N. *et al.*, “Assessment of Pb-slag, MSWI bottom ash and boiler and fly ash for using as a fine aggregate in cement mortar,” *J Hazard Mater*, 2008.
- [70] Autorski Z., Instytut Badawczy Dróg i Mostów w Warszawie „Ocena i badania wybranych odpadów przemysłowych do wykorzystania w konstrukcjach drogowych,” 2004.
- [71] Sorlini S., Abbà A., and Collivignarelli C., “Recovery of MSWI and soil washing residues as concrete aggregates,” *Waste Management*, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2010.04.019.

- [72] Lynn C.J., Ghataora G.S., and Dhir R.K. OBE, "Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements," *International Journal of Pavement Research and Technology*, vol. 10, no. 2, 2017, doi: 10.1016/j.ijprt.2016.12.003.
- [73] PN-EN 13263-1+A1 'Pył krzemionkowy do betonu -- Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności.
- [74] Giergiczny Z., "Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu," *Budownictwo, Technologie, Architektura*, vol. nr 3, 2007.
- [75] Mikula J., Łach M., and Mierzwiński D, "Utylization methods of slags and ash from waste incineration plants," *Inżynieria Ekologiczna*, vol. 18, no. 3, pp. 37–46, Jun. 2017, doi: 10.12912/23920629/68331.
- [76] Anaszewicz Ł. "Podstawowe badania wytrzymałościowe zaprawy geopolimerowej," *Materiały Budowlane*, vol. 1, no. 12, pp. 10–12, Dec. 2014, doi: 10.15199/33.2014.12.02.
- [77] Opracowanie branżowe "Badania podstawowe związane z produkcją cementu z popiołu ze spalania miejskich odpadów stałych. Cz.I Charakterystyka popiołów i cementów specjalnych".
- [78] Mikula J., Łach M., Mierzwiński D. "Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów" *Ecological Engineering and Environmental Technology*. Vol. 18, 2017, doi.org/10.12912/23920629/68331.
- [79] Yang M.J., Wang H.Y., and Wang H.Y., Effects on Strengths of Cement Mortar When Using Incinerator Bottom Ash as Fine Aggregate," *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 02, no. 03, pp. 42–47, 2014, doi: 10.4236/wjet.2014.23b007.
- [80] Wyrozębska W., Orłowski B., and Czop M., "Archiwum Gospodarki Odpadami i i Ochrony Środowiska Tests of physicochemical properties of secondary wastes from the Municipal Thermal Waste Treatment Plant ITPOK," 2018.
- [81] Czop M., Łaźniewska-Piekarczyk B., Piec L., Poranek N., and Sylwa M., "Impact of immobilization on the leachability of the pollutants from the concrete matrix made on the basis of concrete dust from the flue gas treatment," in *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 2019. doi: 10.5593/sgem2019/5.2/S20.056.
- [82] Żak R. and Deja J., "Immobilizacja metali ciężkich przez matrycę C-S-H," *Dni Betonu 2012*.
- [83] Giergiczny Z. and Król A., "Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites," *J Hazard Mater*, vol. 160, no. 2–3, pp. 247–255, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.03.007.
- [84] Chen Q., Zhang L., Ke Y., Hills C., and Kang Y., "Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge," *Chemosphere*, vol. 74, no. 6, pp. 758–764, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.10.044.

- [85] Jasiczak A. and Mikołajczyk P., *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami: przegląd tendencji krajowych i zagranicznych*. 1997. <https://bg.pcz.pl/apiszb/book/2342/Technologia-betonu-modyfikowanego-domieszkami-i-dodatkami-przeglad-tendencji-krajowych-i-zagranicznych-Jozef-Jasiczak-Pawel-Mikolajczyk> (dostęp 05.04.2023)
- [86] Król A., Mizerna K., and Bożym M., “An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag,” *J Hazard Mater*, vol. 384, p. 121502, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121502.
- [87] Żak R. and Deja J., “Immobilizacja metali ciężkich przez matrycę C-S-H,” *Dni Betonu*, pp. 1–10, 2012.
- [88] Tkaczewska, “Metody badań aktywności pucolanowej dodatków mineralnych,” *Materiały Ceramiczne*, vol. T. 63, nr 3, pp. 536–541, 2011.
- [89] Jagoda D., “Metody badań wpływu obiektów betonowych na środowisko,” *Zeszyty Naukowe. Budownictwo / Politechnika Śląska*, vol. z. 112, pp. 97–104, 2007.
- [90] Augustyniok B., Jagoda D., Król D., Roszczyk-Walczak R., Uwalnianie się metali ciężkich z betonu na skutek działania wysokiej temperatury, Vol.1, No1/2, 2007.
- [91] Szponder D.K., Trybalski K., Określenie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych, *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 33, Zeszyt 4, 2009, s. 287-298.
- [92] Pietrzak A., Proekologiczne technologie w budownictwie na przykładzie „zielonego betonu”, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*, 1(13) 2014, s. 86-93.
- [93] Giergiczny Z., Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu, *Technologie 2007* s.44-48.
- [94] PN-EN 197-1:2012 - Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [95] Smarzewski P. and Barnat-Hunek D., “Mechaniczne i mikrostrukturalne właściwości betonu wysokowartościowego z dodatkiem żużla paleniskowego,” *Izolacje*, vol. R. 20, nr 10, 2015.
- [96] PN-EN 12620:2004, „Kruszywa do betonu”.
- [97] PN-EN 450-1 Popiół lotny do betonu. Część 1. Definicje, wymagania i kryteria zgodności.
- [98] Brzozowski P., “Możliwości wykorzystania popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych do betonów układanych pod wodą,” 2011. <https://docplayer.pl/44595747-Mozliwosci-wykorzystania-popiolow-lotnych-ze-spalania-w-kotlach-fluidalnych-do-betonow-ukladanych-pod-woda.html> (dostęp 16.04.2023).
- [99] Król A., Dodatki mineralne składnikiem matrycy do immobilizacji metali ciężkich., *Dni Betonu*, 2012.

- [100] Król A., Wpływ zmiennych warunków ekspozycji na cechy matrycy mineralnych stabilizujących odpad niebezpieczny, *Inżynieria Ekologiczna* Vol. 47, May 2016, p. 143-150.
- [101] Skawińska A., Owsiak Z., Baran T., Hernik K., Wykorzystanie haloizytu i zeolitu syntetycznego w sorpcji metali ciężkich, *Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 2017 nr 30: 117-126, ISSN 1899-3230.
- [102] Charles H. K. Lam, Alvin W. M. Ip, Barford J.P., McKay G., Use of Incineration MSW Ash: A Review, *Sustainability* 2010, 2, 1943-1968; doi:10.3390/su2071943”.
- [103] Walczak P, Szymański P., and Małolepszy J., “Wpływ składu chemicznego (CaO/SiO₂) autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK) na jego właściwości,” 2012, <https://depot.ceon.pl/handle/123456789/12542> (dostęp 08.04.2023)
- [104] Opracowanie techniczne “Wpływ chlorku wapnia na beton | Wiedza.” <http://www.lerncoach.li/wplyw-chlorku-wapnia-na-beton/> (dostęp 08.04.2023).
- [105] Opracowanie techniczne “Regulacja szybkości wiązania betonu za pomocą domieszek - Inżynier Budownictwa.” <https://inzynerbudownictwa.pl/regulacja-szybkosci-wiazania-betonu-za-pomoca-domieszek/> (dostęp 08.04.2023).
- [106] PN-EN 13055-2, Kruszywa lekkie. Część 2. Kruszywa lekkie do mieszanek bitumicznych niezwiązanych i związanych hydraulicznie oraz powierzchniowych utrwaleń.
- [107] PN-EN 13055-1, Kruszywa lekkie. Część 1. Kruszywa lekkie do betonu, zaprawy i rzadkiej zaprawy.
- [108] PN-B-23006:1986 - Kruszywa do betonu lekkiego.
- [109] Opracowanie techniczne “Żużel wielkopieczowy granulowany - uprawnienia-budowlane.com.” <https://uprawnienia-budowlane.com/zuzel-wielkopieczowy-granulowany/> (dostęp 16.04.2023).
- [110] Opracowanie techniczne “Betony na żużlach paleniskowych uprawnienia budowlane - Uprawnienia Budowlane.” <https://uprawnienia-budowlane.pl/betony-na-zuzlach-paleniskowych-uprawnienia-budowlane.html> (dostęp 16.04.2023).
- [111] PN-78/B-06714/39 Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie rozpadu żelazawego.
- [112] PN-EN 450-1:2012 - PN-EN 450-1:2012—Popiół Lotny do Betonu. Część 1: Definicje, Specyfikacje i Kryteria
- [113] Opracowanie techniczne “Dodatki do betonu - Inżynier Budownictwa.” <https://inzynerbudownictwa.pl/dodatki-do-betonu/> (dostęp 16.04.2023).
- [114] PN-EN 451-2:1998 - Metoda badania popiołu lotnego -- Oznaczanie miążkości przez przesiewanie na mokro.
- [115] Giergiczny Z. and Synowiec S. “Dodatki do betonu - Inżynier Budownictwa.” <https://inzynerbudownictwa.pl/dodatki-do-betonu/> (dostęp 16.04.2023).

- [116] Pastapure V., Singh D., and Kumar S., “Engineering behavior of municipal solid waste incinerated bottom ash with the addition of lime,” *Mater Today Proc*, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.10.112.
- [117] Gong J., Yu L., Li Z., and X. Shi, “Mechanical activation improves reactivity and reduces leaching of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash in cement hydration system,” *J Clean Prod*, vol. 363, p. 132533, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.132533.
- [118] Fujikawa F., Sato K., Koga C., H. Sakanakura, Kubota H., and Nagayama Y., “Evaluation of carbonated incineration bottom ash using exhaust gas and CO₂ discharged from waste incineration facilities as ground material,” *Soils and Foundations*, vol. 63, no. 1, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.sandf.2022.101270.
- [119] Liu Y, Zhao X., Shen Z.L., and Deng J., “Effects of pre-curing temperatures on the mechanical properties and microstructural development of impregnated municipal solid waste incineration bottom ash mortar,” *Constr Build Mater*, vol. 369, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130600.
- [120] Liu *et al.*, “Utilization of coarse non-ferrous fraction of incineration bottom ash as aerating agent in autoclaved aerated concrete,” *Constr Build Mater*, vol. 375, p. 130906, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130906.
- [121] Huang Y, Wang L., Wu T., W. Liu, and Tang Q., “Mechanical properties and heavy metal leaching behaviors of municipal solid waste incineration bottom ash as road embankment fillings,” *J Clean Prod*, vol. 394, p. 136355, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.136355.
- [122] Malaiškienė J., Spudulis E., and Stonys R., “The Effect of Milled Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash on Cement Hydration and Mortar Properties,” *Materials 2023, Vol. 16, Page 2528*, vol. 16, no. 6, p. 2528, Mar. 2023, doi: 10.3390/MA16062528.
- [123] Martínez-García R., Guerra-Romero I.M., Morán-del Pozo J.M., J. de Brito, and Juan-Valdés A., “Recycling Aggregates for Self-Compacting Concrete Production: A Feasible Option,” *Materials 2020, Vol. 13, Page 868*, vol. 13, no. 4, p. 868, Feb. 2020, doi: 10.3390/MA13040868.
- [124] Carvalho R., Silva R.V., J. de Brito, and M. F. C. Pereira, “Alkali activation of bottom ash from municipal solid waste incineration: Optimization of NaOH- and Na₂SiO₃-based activators,” *J Clean Prod*, vol. 291, p. 125930, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.125930.
- [125] Al-Mallahi J., Furuichi T., and Ishii K., “Appropriate conditions for applying NaOH-pretreated two-phase olive milling waste for codigestion with food waste to enhance biogas production,” *Waste Management*, vol. 48, pp. 430–439, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.WASMAN.2015.10.009.
- [126] Gong M., Zhu W., Zhang H.W., Ma Q., Su Y., and Fan Y.J., “Influence of NaOH and Ni catalysts on hydrogen production from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 35, pp. 19947–19954, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.10.051.

- [127] Mierzwiński D., Łach M., and Mięka J., “Alkaline treatment and immobilization of secondary waste from waste incineration,” *Inżynieria Ekologiczna*, vol. 18, no. 2, pp. 102–108, Apr. 2017, doi: 10.12912/23920629/68329.
- [128] Xuan D. and Poon C.S., “Removal of metallic Al and Al/Zn alloys in MSWI bottom ash by alkaline treatment,” *J Hazard Mater*, vol. 344, pp. 73–80, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.002.
- [129] Saikia N., Mertens G., Van Balen K., Elsen J., Van Gerven T., and C. Vandecasteele, “Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar,” *Constr Build Mater*, vol. 96, pp. 76–85, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.07.185.
- [130] Xuan D., Tang P., and Poon C.S., “Effect of casting methods and SCMs on properties of mortars prepared with fine MSW incineration bottom ash,” *Constr Build Mater*, vol. 167, pp. 890–898, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.02.077.
- [131] Pan, J.R.; Huang, C.; Kuo, J.-J.; Lin, S.-H. “Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Manag.* 2008, 28, 1113–1118”.
- [132] Czop M., Poranek N., and Czajkowski A., “Energetic usability and nuisance to the environment of selected fuels made of wastes,” *Przemysł Chemiczny*, vol. 97, no. 9, pp. 1460–1462, Sep. 2018, doi: 10.15199/62.2018.9.5.
- [133] Czop M., Poranek N., Czajkowski A., and Wagstyl Ł. “Fuels from Waste as Renewable Energy in Distributed Generation on the Example of the ORC System,” *Recycling 2019, Vol. 4, Page 26*, vol. 4, no. 3, p. 26, Jul. 2019, doi: 10.3390/RECYCLING4030026.
- [134] Chen X., Xie J., Mei S., and He F., “NO_x and SO₂ Emissions during Co-Combustion of RDF and Anthracite in the Environment of Precalciner,” *Energies (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 337, Feb. 2018, doi: 10.3390/en11020337.
- [135] Połomka J. and Jędrzak A., “RDF from Compost-Like-Output’s Produced in the MBT Installation in the Case of Marszów, Poland,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 17, p. 4353, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13174353.
- [136] Połomka J. and Jędrzak A., “RDF from Compost-Like-Output’s Produced in the MBT Installation in the Case of Marszów, Poland,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 17, p. 4353, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13174353.
- [137] Pieper C., Wirtz S., Schaefer S., and Scherer V., “Numerical investigation of the impact of coating layers on RDF combustion and clinker properties in rotary cement kilns,” *Fuel*, vol. 283, p. 118951, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118951.
- [138] Hager I., Sitarz M., and Mróz K., “Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application-Effect of slag addition,” *J Clean Prod*, vol. 316, p. 128168, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128168.
- [139] Li H. *et al.*, “Effect of Fine Aggregate Particle Characteristics on Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Mortar,” *Minerals 2021, Vol. 11, Page 897*, vol. 11, no. 8, p. 897, Aug. 2021, doi: 10.3390/MIN11080897.

- [140] Shan, C.; Jing, Z.; Pan, L.; Zhou, L.; Pan, X.; Lu, L. Hydrothermal solidification of municipal solid waste incineration fly ash. *Res. Chem. Intermed.* 2011, 37, 551–565.
- [141] PN-Z-15008-02:1993 - Odpady komunalne stałe -- Badania właściwości paliwowych -- Oznaczanie wilgotności całkowitej.
- [142] PN-EN 15169:2011 - Charakteryzowanie odpadów -- Oznaczanie straty prażenia odpadów, szlamów i osadów.
- [143] PN-EN 1097-3:2000 - Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości.
- [144] PN-EN 15407:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Metody oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H) i azotu (N).
- [145] PN-Z-15011-3:2001 - Kompost z odpadów komunalnych -- Oznaczanie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.
- [146] PN-ISO 11261:2002 - Jakość gleby -- Oznaczanie azotu ogólnego -- Zmodyfikowana metoda Kjeldahla.
- [147] PN-EN 25663:2001 - Jakość wody -- Oznaczanie azotu Kjeldahla -- Metoda po mineralizacji z selenem.
- [148] PN-ISO 587:2000 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości chloru z zastosowaniem mieszaniny Eschki.
- [149] PN-ISO 351:1999 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości siarki całkowitej - - Metoda spalania w wysokiej temperaturze.
- [150] PN-EN ISO 6878:2005 - Jakość wody -- Oznaczanie fosforu -- Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonowym.
- [151] PN-ISO 9964-2/Ak:1997 - Jakość wody -- Oznaczanie sodu i potasu -- Oznaczanie potasu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Arkusze krajowe).
- [152] PN-EN 16174:2012 - Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba -- Roztworzenie frakcji pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.
- [153] PN-EN ISO 11885:2009 - Jakość wody -- Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- [154] PN-EN 15309:2010 - Charakteryzowanie odpadów i gleby -- Oznaczanie składu pierwiastkowego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej.
- [155] PN-EN 13925-1:2007 - Badania nieniszczące -- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w materiałach polikrystalicznych i amorficznych -- Część 1: Zasady ogólne.
- [156] PN-EN 13925-2:2004 - Badania nieniszczące -- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w materiałach polikrystalicznych i amorficznych -- Część 2: Procedury.
- [157] PN-EN 12457-2:2006 - Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy

stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

- [158] PN-EN ISO 10523:2012 - Jakość wody -- Oznaczenie pH.
- [159] PN-EN 12176:2004 - Charakterystyka osadów ściekowych -- Oznaczenie wartości pH.
- [160] PN-ISO 6059:1999 - Jakość wody -- Oznaczenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu -- Metoda miareczkowa z EDTA.
- [161] PN-EN 16198:2013-05 - Nawozy -- Oznaczenie magnezu metodą kompleksometryczną.
- [162] PN-EN ISO 9963-1:2001 - Jakość wody -- Oznaczenie zasadowości -- Część 1: Oznaczenie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
- [163] PN-EN 1484:1999 - Analiza wody - Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).
- [164] PN-C-04576-4:1994 - Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu - - Oznaczenie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji.
- [165] PN-ISO 9297:1994 - Jakość wody -- Oznaczenie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- [166] PN-ISO 9280:2002 - Jakość wody -- Oznaczenie siarczanów(VI) -- Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- [167] PN-EN ISO 6878:2005 - Jakość wody -- Oznaczenie fosforu -- Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonowym.
- [168] PN-EN 196-3+A1:2011 - Metody badania cementu -- Część 3: Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości.
- [169] PN-EN 12350-3:2019-07 - Badania mieszanki betonowej -- Część 3: Badania konsystencji metodą Vebe.
- [170] PN-EN 12350-2:2019-07 - Badania mieszanki betonowej -- Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- [171] PN-EN 12350-5:2019-08 - Badania mieszanki betonowej -- Część 5: Badanie konsystencji metodą stolika rozpluwowego.
- [172] PN-B-03264:2002 - Konstrukcje betonowe, żelbetowe i sprężone -- Obliczenia statyczne i projektowanie.
- [173] PN-EN 1992-1-1:2008 - Eurokod 2 -- Projektowanie konstrukcji z betonu -- Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.
- [174] PN-EN 413-2:1998 - Cement murarski -- Metody badań.
- [175] PN-EN 459-2:2010 - Wapno budowlane -- Część 2: Metody badań.
- [176] PN-EN 1015-19:2000/A1:2005 - Metody badań zapraw do murów -- Określenie współczynnika przenoszenia pary wodnej w stwardniałych zaprawach na obrzutkę i do tynkowania.
- [177] PN-EN 196-1:2016-07 - Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczenie wytrzymałości.

- [178] PN-EN 206-1:2003 - Beton -- Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [179] PN-EN 206:2014-04 - Beton -- Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [180] PN-EN 12350-3:2019-07 - Badania mieszanki betonowej -- Część 3: Badania konsystencji metodą Vebe.
- [181] PN -EN 12350-7 Badania mieszanki betonowej. Badanie zawartości powietrza. Metody ciśnieniowe.
- [182] PN-EN 13791:2019-12 - Ocena wytrzymałości betonu na ściskanie w konstrukcjach i prefabrykowanych wyrobach betonowych.
- [183] ASTM C 1202—Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
- [184] PN-B-06250:1988 - Beton zwykły.
- [185] PKN-CEN/TS 12390-9:2017-07 - Badania betonu -- Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających -- Złuszczenie.
- [186] PN-EN 13295:2005 - Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych -- Metody badań -- Oznaczanie odporności na karbonatyzację.
- [187] PN-EN 12390-8:2019-08 - Badania betonu -- Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.
- [188] PN-EN 480-11:2008 - Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Metody badań -- Część 11: Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie.
- [189] PN-ISO 11269-2:2001 - Jakość gleby -- Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową -- Wpływ związków chemicznych na wschody i wzrost roślin wyższych”.
- [190] OECD/OCDE 208/2006 Guidelines for the testing of chemicals. Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test.
- [191] PN-EN ISO 14067:2018-10 - Gazy cieplarniane -- Ślad węglowy wyrobów - - Wymagania i wytyczne dotyczące kwantyfikacji”
- [192] Giergiczny Z., Król A., Tałaj M., and Wandoch K., “Performance of Concrete with Low CO2 Emission,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 17, p. 4328, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13174328.
- [193] A. M. Neville and J. J. Brooks, “Concrete technology,” p. 438, 1987, Accessed: Nov. 30, 2021. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Concrete_Technology.html?hl=pl&id=GA2DngEACAAJ
- [194] B. Rojek, “Termograwimetria i spektroskopia w podczerwieni wspomagane wielowymiarowymi technikami eksploracji danych w wykrywaniu niezgodności fizykochemicznych. Thermogravimetry and infrared spectroscopy aided by multidimensional data mining techniques in detecting physicochemical incompatibilities.,” Dissertation, 2014.

- [195] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
<https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20140001800>
(dostęp 11.11.2022).
- [196] Benhelal E., Zahedi G., Shamsaei E., and Bahadori A., “Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry,” *J Clean Prod*, vol. 51, pp. 142–161, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2012.10.049.
- [197] Mondal S.K. , Welz A., Clinton C., Khayat K., Kumar A., and Okoronkwo M.U., “Quantifying the Workability of Calcium Sulfoaluminate Cement Paste Using Time-Dependent Rheology,” *Materials 2022, Vol. 15, Page 5775*, vol. 15, no. 16, p. 5775, Aug. 2022, doi: 10.3390/MA15165775.
- [198] Li G., Zhang J., Song Z., Shi C., and Zhang A., “Improvement of workability and early strength of calcium sulphoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures,” *Constr Build Mater*, vol. 160, pp. 427–439, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.076.
- [199] Marinković S. and Dragaš J., “Fly ash,” *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications*, pp. 325–360, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102156-9.00011-0.
- [200] Puthipad N., Ouchi M., Rath S., and Attachaiyawuth A., “Enhancement in self-compactability and stability in volume of entrained air in self-compacting concrete with high volume fly ash,” *Constr Build Mater*, vol. 128, pp. 349–360, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.10.087.
- [201] Benaicha M., Jalbaud O., Hafidi Alaoui A., and Burtschell Y., “Porosity effects on rheological and mechanical behavior of self-compacting concrete,” *Journal of Building Engineering*, vol. 48, p. 103964, May 2022, doi: 10.1016/J.JOBE.2021.103964.
- [202] Cao L., Shi F., Qiu M., Chen W., Cao P., and Zhou C., “Effects of air entraining agent on the rheological properties and electrochemical parameters of cement mortar,” *Constr Build Mater*, vol. 344, p. 128233, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128233.
- [203] Şahin Y., Akkaya Y., Boylu F., and Taşdemir M.A., “Characterization of air entraining admixtures in concrete using surface tension measurements,” *Cem Concr Compos*, vol. 82, pp. 95–104, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2017.03.023.
- [204] Hargis C.W., Telesca A., and Monteiro P.J.M., “Calcium sulfoaluminate (Ye’elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite,” *Cem Concr Res*, vol. 65, pp. 15–20, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2014.07.004.
- [205] Park S., Jeong Y., Moon J., and Lee N., “Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/portland cement blended pastes,” *Journal of Building Engineering*, vol. 34, p. 101880, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JOBE.2020.101880.

- [206] Trauchessec R., Mechling J.M., Lecomte M., Roux A., and le Rolland B., “Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends,” *Cem Concr Compos*, vol. 56, pp. 106–114, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.11.005.
- [207] Łązniewska-Piekarczyk B. and Szwabowski J., “Stability of Air-content in the Case of Innovative Air-entraining Portland Multicomponent Cement,” *Procedia Eng*, vol. 108, pp. 559–567, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.PROENG.2015.06.178.
- [208] Piasta W. and Marczevska J., “The effect of air entraining admixtures and cement types on the properties of fresh mortar (Wpływ domieszki napowietrzającej i rodzaju cementu na właściwości świeżej zaprawy),” *Structure & Environment*, vol. 5, no. 1, pp. 11–17, 2013.
- [209] Liu Q., Chen Z., and Yang Y., “Effect of fly ash on the air void size distribution entrained by selected anionic, cationic and nonionic surfactants in hardened cement mortars,” *Cem Concr Compos*, vol. 124, p. 104253, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.104253.
- [210] Johnson A., Catalan L. J. J., and Kinrade S.D., “Characterization and evaluation of fly-ash from co-combustion of lignite and wood pellets for use as cement admixture,” *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 3042–3050, 2010, doi: 10.1016/J.FUEL.2010.05.027.
- [211] Tunstall L. E., Scherer G. W., and Prud’homme R. K., “A new hypothesis for air loss in cement systems containing fly ash,” *Cem Concr Res*, vol. 142, p. 106352, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2021.106352.
- [212] Trezza M. A., “Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions,” *Materials Research*, vol. 10, no. 4, pp. 331–334, Dec. 2007, doi: 10.1590/S1516-14392007000400002.
- [213] M. Gawlicki and D. Czamarska, “Effect of ZnO on the hydration of Portland cement,” *Journal of Thermal Analysis*, vol. 38, no. 9, pp. 2157–2161, Sep. 1992, doi: 10.1007/BF01979629.
- [214] Antoniazzi J. P., Mohamad G., and Casali J. M., “Influence of cement type, air-entrained admixture and hydration stabilizing admixture on mortars’ setting time,” *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, vol. 14, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1590/S1983-41952021000100014.
- [215] Nowak-Michta A., “Impact analysis of air-entraining and superplasticizing admixtures on concrete compressive strength,” *Procedia Structural Integrity*, vol. 23, pp. 77–82, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.PROSTR.2020.01.066.
- [216] PN-B-19707:2003 Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [217] Hargis C. W., Telesca A., and Monteiro P. J. M., “Calcium sulfoaluminate (Ye’elinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite,” *Cem Concr Res*, vol. 65, pp. 15–20, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2014.07.004.
- [218] Trauchessec R., Mechling., J. M., Lecomte A., Roux A., and le Rolland B., “Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement

- blends,” *Cem Concr Compos*, vol. 56, pp. 106–114, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.11.005.
- [219] S. Park, Y. Jeong, J. Moon, and N. Lee, “Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/portland cement blended pastes,” *Journal of Building Engineering*, vol. 34, p. 101880, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JOBE.2020.101880.
- [220] Jansen D., Spies A., Neubauer J., Ectors D., and Goetz-Neunhoeffler F., “Studies on the early hydration of two modifications of ye’elite with gypsum,” *Cem Concr Res*, vol. 91, pp. 106–116, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2016.11.009.
- [221] Ogłoszenie rządowe. Ulgi dla firm, które wdrażają innowacje i rozszerzają rynki zbytu | Biznes.gov.pl <https://www.biznes.gov.pl/pl/portal/001099> (dostęp 03.05.2023).
- [222] Deklaracje środowiskowe wyrobów EPD - Inżynier Budownictwa.” <https://inzynierbudownictwa.pl/deklaracje-srodowiskowe-wyrobow-epd/> (dostęp 16.05.2023).
- [223] Opracowanie branżowe. Środowiskowe aspekty nowoczesnego budownictwa drewnianego. Krajowa Agencja Poszanowania Energii SA. Warszawa, Listopad 2019 r.
- [224] Chomkamsri K. Opracowanie Komisji Europejskiej. Analysis of Environmental footprint Methodologies for Products and Organizations. 2011.
- [225] Szruba M., “Beton – najczęściej stosowany materiał na świecie,” *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, pp. 16–23, 2020.
- [226] Huang T.Y, and Chuieh P.T., “Life Cycle Assessment of Reusing Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration,” *Procedia Eng*, vol. 118, pp. 984–991, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.PROENG.2015.08.539.
- [227] Curpen J., Teutsch N., Kovler K, and Spatari S., “Evaluating life cycle environmental impacts of coal fly ash utilization in embankment versus sand and landfilling,” *J Clean Prod*, vol. 385, p. 135402, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.135402.
- [228] Zhang J. *et al.*, “Life Cycle Assessment for Geopolymer Concrete Bricks Using Brown Coal Fly Ash,” *Sustainability 2023, Vol. 15, Page 7718*, vol. 15, no. 9, p. 7718, May 2023, doi: 10.3390/SU15097718.
- [229] Wang P., Wang J., Qin Q., and Wang H., “Life cycle assessment of magnetized fly-ash compound fertilizer production: A case study in China,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 706–713, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.02.005.
- [230] Fernando S., Gunasekara C., Law D.W., M. C. M. Nasvi, S. Setunge, and Dissanayake R., “Life cycle assessment and cost analysis of fly ash–rice husk ash blended alkali-activated concrete,” *J Environ Manage*, vol. 295, p. 113140, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.113140.
- [231] Birgisdóttir H., Bhandar G., Hauschild M.Z., and Christensen T.H., “Life cycle assessment of disposal of residues from municipal solid waste incineration: Recycling of bottom ash in road construction or landfilling in

- Denmark evaluated in the ROAD-RES model,” *Waste Management*, vol. 27, no. 8, pp. S75–S84, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.WASMAN.2007.02.016.
- [232] Birgisdóttir H., Pihl K.A., Bhandar G., Hauschild M.Z., and Christensen T.H., “Environmental assessment of roads constructed with and without bottom ash from municipal solid waste incineration,” *Transp Res D Transp Environ*, vol. 11, no. 5, pp. 358–368, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.TRD.2006.07.001.
- [233] Allegrini E., Vadenbo C., Boldrin A., and Astrup T.F., “Life cycle assessment of resource recovery from municipal solid waste incineration bottom ash,” *J Environ Manage*, vol. 151, pp. 132–143, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2014.11.032.
- [234] Rathnayake M., Julnipitawong P., Tangtermsirikul S., and Toochinda P., “Utilization of coal fly ash and bottom ash as solid sorbents for sulfur dioxide reduction from coal fired power plant: Life cycle assessment and applications,” *J Clean Prod*, vol. 202, pp. 934–945, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.08.204.
- [235] Mocharla I. R., Selvam R, Govindaraj V., and Muthu M., “Performance and life-cycle assessment of high-volume fly ash concrete mixes containing steel slag sand,” *Constr Build Mater*, vol. 341, p. 127814, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127814.
- [236] Kurda R., de Brito J., and Silvestre J.D., “A comparative study of the mechanical and life cycle assessment of high-content fly ash and recycled aggregates concrete,” *Journal of Building Engineering*, vol. 29, p. 101173, May 2020, doi: 10.1016/J.JOBE.2020.101173.
- [237] Ching Shih H. and wen Ma H., “Life cycle risk assessment of bottom ash reuse,” *J Hazard Mater*, vol. 190, no. 1–3, pp. 308–316, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.03.053.
- [238] Trang H Do Thi *et al.*, “Applicability of Membranes in Protective Face Masks and Comparison of Reusable and Disposable Face Masks with Life Cycle Assessment,” *Sustainability 2021, Vol. 13, Page 12574*, vol. 13, no. 22, p. 12574, Nov. 2021, doi: 10.3390/SU132212574.
- [239] Baza danych “Home - ecoinvent.” <https://ecoinvent.org/> (dostęp 15.05.2023).
- [240] Dokument “Opłaty za korzystanie ze środowiska - Ministerstwo Klimatu i Środowiska - Portal Gov.pl.” <https://www.gov.pl/web/klimat/oplaty-za-korzystanie-ze-srodowiska> (dostęp 28.04.2023).
- [241] Van Oers L., Guinée J., Giurco D., and Schmidt M., “The Abiotic Depletion Potential: Background, Updates, and Future,” *Resources 2016, Vol. 5, Page 16*, vol. 5, no. 1, p. 16, Mar. 2016, doi: 10.3390/RESOURCES5010016.
- [242] Jolliet O. *et al.*, “The LCIA midpoint-damage framework of the UNEP/SETAC life cycle initiative,” *Int J Life Cycle Assess*, vol. 9, no. 6, Nov. 2004, doi: 10.1007/BF02979083.
- [243] Vadenbo C., Rørbech J., Haupt M., and Frischknecht R., “Abiotic resources: new impact assessment approaches in view of resource efficiency and resource criticality—55th Discussion Forum on Life Cycle Assessment, Zurich, Switzerland, April 11, 2014,” *International Journal of Life Cycle*

- Assessment*, vol. 19, no. 10, pp. 1686–1692, Sep. 2014, doi: 10.1007/S11367-014-0784-4.
- [244] Leonelli C. *et al.*, “Environmental and Biological Impact of Fly Ash and Metakaolin-Based Alkali-Activated Foams Obtained at 70°C and Fired at 1,000°C,” *Front Chem*, vol. 10, p. 1, Mar. 2022, doi: 10.3389/FCHEM.2022.845452.
- [245] Marinković S. and Carević V, “Comparative studies of the life cycle analysis between conventional and recycled aggregate concrete,” *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*, pp. 257–291, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-08-102480-5.00010-5.
- [246] Wydawnicza O. and Wrocławska A., *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*. 2011. Accessed: Nov. 24, 2020. [Online]. Available: <http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
- [247] Zulayq D. K. ; M. ; Al *et al.*, “Circular Economy of Construction and Demolition Waste: A Literature Review on Lessons, Challenges, and Benefits,” *Materials 2022, Vol. 15, Page 76*, vol. 15, no. 1, p. 76, Dec. 2021, doi: 10.3390/MA15010076.
- [248] “Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko Budowa ITPOK w Poznaniu.” Wielgosiński G.