
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

LUCYNA JANECKA*
BRONISŁAW WERYŃSKI**

Wykorzystanie odpadu przemysłowego – zużytego ścierniwa POLGRIT do produkcji cementu

W artykule omówiono możliwości wykorzystania żużla pomiedziowego, stanowiącego odpad ścierniwa POLGRIT, w przemyśle cementowym jako składnika cementu. Stwierdzono, że odpad ten z uwagi na wysoką zawartość fazy szklistej oraz krzemionki reaktywnej posiada właściwości pucolanowe. Odpad ścierniwa POLGRIT można stosować jako dodatek do produkcji cementów klasy 32,5.

1. Wprowadzenie

W produkcji cementów stosuje się różnorodne surowce odpadowe i odpady przemysłowe. Odpady te dodawane do klinkieru stanowią pełnowartościowe uzupełnienie surowca, pozwalające na wytwarzanie cementów o specjalnych własnościach, np. cementy hutnicze, pucolanowe i inne.

Od wielu lat w przemyśle cementowym wykorzystywane są odpady z górnictwa, hutnictwa i energetyki, takie jak popioły lotne z elektrowni oraz żużle wielkopieczowe z przemysłu hutniczego. Szczególnie istotne są żużle wielkopieczowe stosowane jako pełnowartościowy dodatek o właściwościach hydraulicznych oraz popioły lotne o właściwościach pucolanowych w produkcji cementów portlandzkich, hutniczych i pucolanowych. Wobec deficytu żużli wielkopieczowych podjęto również badania nad wykorzystaniem żużli pomiedziowych [1, 2], które mogą również stanowić pełnowartościowy dodatek w produkcji cementów.

Przedmiotem badań jest odpad ścierniwa POLGRIT jako dodatek do cementu.

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

** Prof. dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

2. Charakterystyka odpadu – zużytego ścierniwa POLGRIT

Ścierniwo POLGRIT jest materiałem o strukturze żuźlowej; to odpad żuźła pomiedziowego będący odsiewem podziarnowym z produkcji materiału ściernego POLGRIT. Zgodnie z ustawą o odpadach materiał został zakwalifikowany jako odpad o kodach: 12 01 21 i 12 01 99. Jest to suchy materiał o uziarnieniu 80% poniżej 0,6 mm. Skład chemiczny ścierniwa charakteryzuje się znaczną zawartością tlenków kwaśnych SiO_2 , Al_2O_3 , i Fe_2O_3 ; zawartość MgO zwykle nie przekracza 8% i występuje głównie w fazie szklistej lub w formie związanej w minerałach piroksenowych. Zawartość siarki wynosi poniżej 1%.

Aby ocenić możliwości wykorzystania zużytego ścierniwa POLGRIT jako dodatku do cementu przeprowadzono badania:

- składu ziarnowego;
- zawartości podstawowych tlenków: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO ;
- składu fazowego oraz zawartości fazy szklistej;
- zawartości metali ciężkich;
- własności pucolanowych odpadu;
- promieniotwórczości naturalnej.

Wykonaną serię badań laboratoryjnych potwierdzono następnie w skali przemysłowej.

Próby odpadu do badań laboratoryjnych zostały pobrane przez wytwórcę odpadu (oznaczenie symbolem PL). Pochodziły z pięciu partii dostaw po 30 Mg każda (oznaczenie symbolami P1-P5).

Skład ziarnowy odpadu

Badania wykonano metodą analizy sitowej. Wyniki podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład ziarnowy odpadu

Fracja	Udział [%]
> 2 mm	0,26
2 ÷ 1 mm	3,93
1 ÷ 0,8 mm	10,3
0,8 ÷ 0,4 mm	26,2
0,4 ÷ 0,2 mm	27,8
< 0,2 mm	31,5

Skład chemiczny oraz zawartość metali ciężkich w odpadzie

Badania składu chemicznego: strat prażenia, SO_3 , Cl, Na_2O , K_2O wykonano według PN-EN 196-2:2006, a badania: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, CaO według BN-83 6731-15. Zawartość metali ciężkich po rozтворzeniu według BN-83 6731-15 oznaczono metodą ASA na spektrometrze firmy Perkin Elmer. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

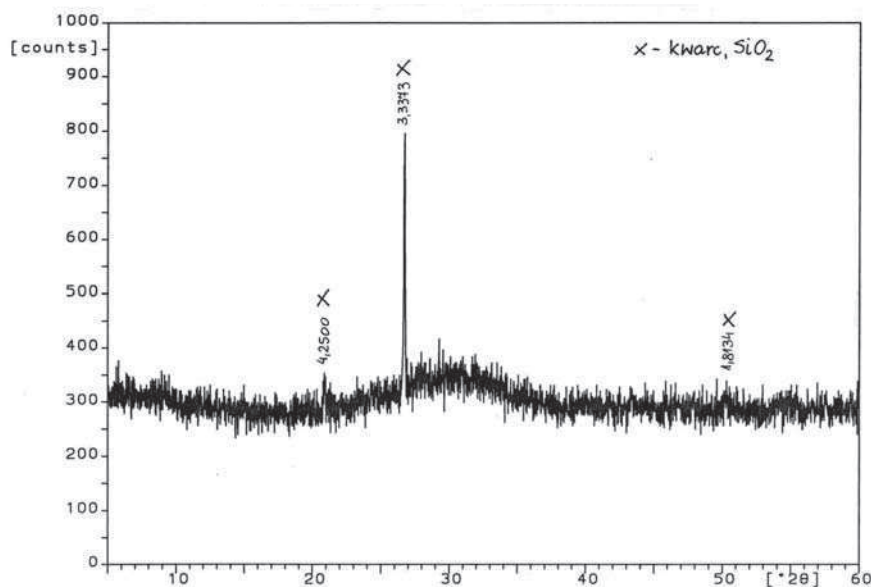
T a b e l a 2

Skład chemiczny odpadu POLGRIT [% wag.]

Skład chemiczny	Oznaczenia próby						skład średni
	PL	P1	P2	P3	P4	P5	
Str.praż.	0,6	1,30	1,29	0,97	1,24	1,31	1,12
SiO_2	41,4	39,8	39,34	42,52	39,90	39,71	40,45
Fe_2O_3	13,9	13,82	14,38	14,04	13,79	16,08	14,34
Al_2O_3	10,5	12,18	11,98	10,61	13,06	10,02	11,39
CaO	20,3	26,7	23,8	22,8	24,1	26,0	23,95
MgO	7,5	3,8	5,7	5,3	5,2	3,8	5,22
SO_3	0,18	0,12	0,15	0,14	0,13	0,15	0,15
Na_2O	0,52	0,74	0,75	2,0	0,76	0,76	0,92
K_2O	3,19	2,84	2,84	2,60	2,85	2,88	2,87
Cl	0,01	-	-	-	-	-	0,01
Cd	0,0125	0,002	0,0015	0,0005	0,001	0,001	0,001
Co	0,0500	0,07043	0,0715	0,0662	0,0675	0,0698	0,0659
Cr	0,0132	0,0505	0,0460	0,0385	0,0500	0,0430	0,038
Cu	0,4216	0,6308	0,6016	0,4974	0,6032	0,5640	0,553
Mn	0,1858	0,1691	0,1682	0,1543	0,1678	0,1634	0,1681
Ni	0,0182	0,0309	0,0278	0,0222	0,0277	0,0216	0,0235
Pb	0,5034	0,9888	0,9675	0,8588	0,8225	0,9312	0,8454
Tl	0,0060	0,0158	0,0117	0,0085	0,0093	0,00106	0,0087
Zn	0,6520	0,4200	0,4225	0,3600	0,4425	0,4225	0,4533

Skład fazowy oraz zawartość fazy szklistej

Skład fazowy odpadu oznaczano metodą proszkową na dyfraktometrze rentgenowskim X' Change firmy Philips. Dyfraktogram badanej próbki przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Dyfraktogram odpadu POLGRIT

Przeprowadzona analiza wykazała, że w odpadzie występuje głównie faza szklista. Z faz krystalicznych wyodrębniono jedynie kwarc SiO₂. Zawartość fazy szklistej oznaczono mikroskopowo według PN-72/B 230/02. Badania wykazały, że w odpadzie zawartość fazy szklistej jest bardzo wysoka i wynosi 94%.

Badania własności pucolanowych odpadu

Materiały pucolanowe zawierają aktywną krzemionkę, nadającą im właściwości pucolanowe, tzn. zdolność do reagowania z wodorotlenkiem wapniowym w środowisku wodnym, z utworzeniem w temperaturze pokojowej związków o właściwościach hydraulicznych, przede wszystkim fazy CSH.

Ze względu na pochodzenie wyróżnić można pucolany naturalne (trasy, tufy wulkaniczne, trachity, ziemie krzemkowe) i przemysłowe (prażone gliny i łupki, odpady krzemionkowe, popioły lotne oraz żużle).

Aby ocenić własności pucolanowe odpadu, zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu oznaczono zgodnie z PN-EN 196-2:2006 oraz PN-EN 197-1:2002 i PN-EN 450-1: 2006.

Stwierdzono, że w badanym odpadzie zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu wynosi 37,16%. Według wymagań PN-EN 197-1, zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu w pucolanach nie powinna być mniejsza niż 25%. Na podstawie uzyskanych wyników badany odpad można zakwalifikować do grupy odpadów przemysłowych o właściwościach pucolanowych.

Promieniotwórczość naturalna odpadu

Badania przeprowadzono metodą porównawczej analizy widma promieniowania gamma, zgodnie z instrukcją ITB Nr 234/2003: „Badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”. Badania wykonywano na analizatorze Typ-MAZUR – 01, uzyskując następujące wskaźniki aktywności:

- $f_1 = 1,41$;
- $f_2 = 281,81$ Bq/kg;
- $\Delta f_1 = 0,10$;
- $\Delta f_2 = 21,68$ Bq/kg.

Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w Rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. (DzU 2007, nr 4, poz. 29 § 3) oraz instrukcją ITB nr 234/2003 badany materiał można zakwalifikować do 2. grupy, ponieważ wskaźniki aktywności $f_1 > 1,2$ i $f_2 > 240$ Bq/kg, lecz nie przekraczają wartości $f_1 \leq 2,0$ a $f_2 \leq 400$ Bq/kg.

Badany materiał może być wykorzystywany jako dodatek do produkcji materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego w takich ilościach, aby w gotowym wyrobie wskaźniki aktywności nie przekraczały odpowiednio 1,2 i 240 Bq/kg.

3. Ocena możliwości wykorzystania odpadu jako dodatku do cementu

Ocenę przydatności odpadu POLGRIT jako dodatku do cementu oparto na badaniach laboratoryjnych i przemysłowych. Przeprowadzono kompleksowe badania cech fizycznych i wytrzymałościowych, tj.: stałości objętości, stopnia zmielenia, czasu wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach twardnienia zapraw z różnymi dodatkami odpadu. Wyniki badań porównano z własnościami wzorcowego cementu bez dodatków oraz cementu z taką samą ilością dodatku żużla wielkopieczowego, powszechnie stosowanego do produkcji cementów CEM II 32,5.

3.1. Badania laboratoryjne

3.1.1. Wpływ dodatku odpadu POPGRIT na wytrzymałość zapraw cementowych, czas wiązania, wodozadržność oraz stałość objętości

Do badań stosowano klinkier cementowy, odpad POLGRIT oraz, porównawczo, w tej samej ilości żużel wielkopieczowy. Klinkier z dodatkiem odpadu POLGRIT: 10, 15, 20 i 30% mielono w młynku laboratoryjnym do uzyskania powierzchni właściwej cementu ok. 3000 cm²/g.

Badano:

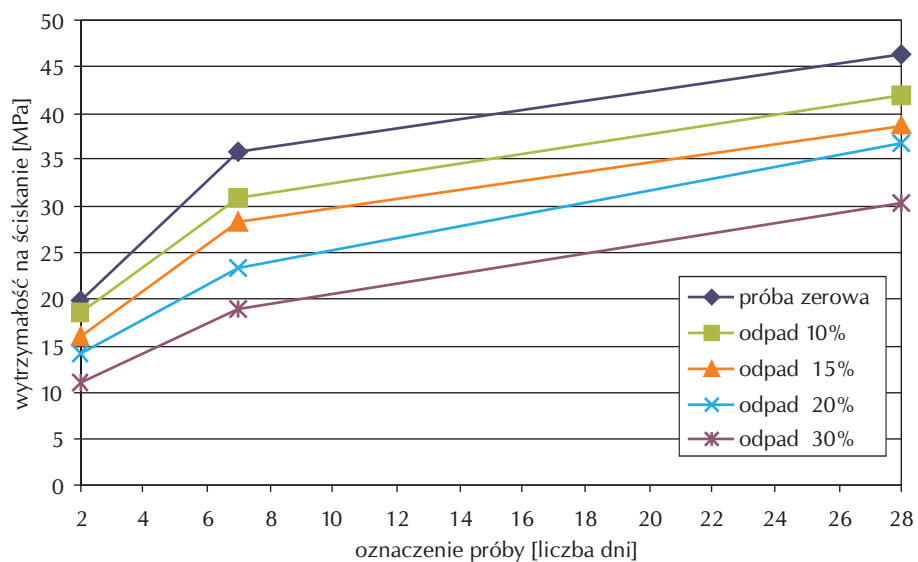
- wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2, 7 i 28 dniach według PN-EN 196-1;
- stopień zmielenia i gęstość cementu według PN-EN 196-6;
- czas wiązania i stałość objętości według PN-EN 196-3.

Wyniki badań podano w tab. 3. Dodatkowo wyniki wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach przedstawiono graficznie na ryc. 2 i 3.

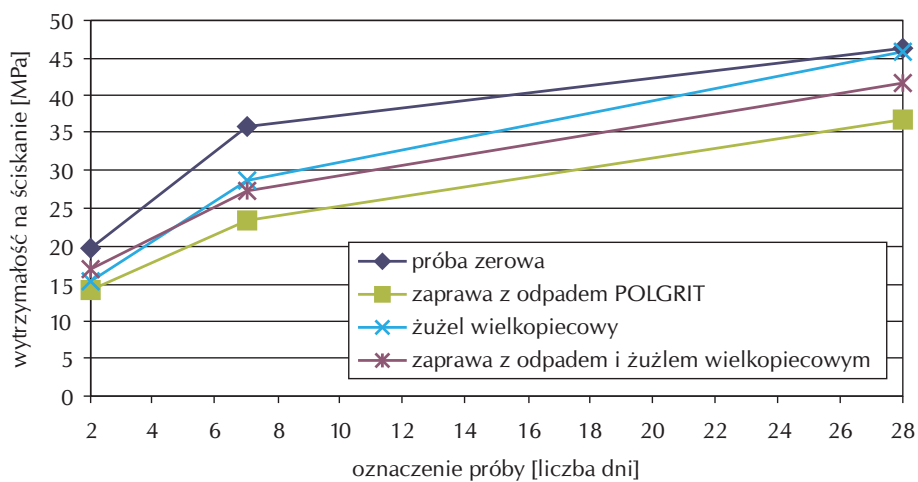
T a b e l a 3

Własności zapraw cementowych (badania laboratoryjne)

Nr próby	Rodzaj zaprawy	Stażość objętości według Le Chateliera [mm]/ ilość H ₂ O [%]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Czas wiązania [min]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
				początek	koniec	2 dni	7 dni	28 dni
0	Klinkier + 3% gipsu	0/27,5	3275	125	195	19,8	35,8	46,4
1	Klinkier + 4% gipsu + 10% odpadu POLGRIT	0/27,0	3223	155	245	18,7	30,8	42,0
2	Klinkier 81% + 4% gipsu + 15% odpadu POLGRIT	0/27,5	3295	215	290	16,1	28,3	38,7
3	Klinkier + 4% gipsu + 20% odpadu POLGRIT	0/27,0	3160	240	335	14,3	23,3	36,6
4	Klinkier + 4% gipsu + 30% odpadu POLGRIT	0/27,0	3051	180	240	11,1	18,9	30,3
5	Klinkier + 4% gipsu + 10% żużła wielkopieczowego	0/27,0	3090	165	210	17,6	30,5	44,3
6	Klinkier + 4% gipsu + 20% żużła wielkopieczowego	0/27,5	3060	180	250	15,3	28,6	45,9
7	Klinkier + 4% gipsu + 30% żużła wielkopieczowego	0/27,0	2987	210	300	11,3	23,0	37,7
8	Klinkier 81% + 4% gipsu + 7,5% odpadu POLGRIT + 7,5% żużła wielkopieczowego	0/27,5	3257	230	300	16,9	29,5	43,2
9	Klinkier 76% + 4% gipsu + 10% odpadu POLGRIT + 10% żużła wielkopieczowego	0/27,5	3197	240	300	16,9	27,4	41,7



Ryc. 2. Własności wytrzymałościowe zapraw cementowych z dodatkiem odpadu POLGRIT



Ryc. 3. Własności zapraw cementowych z 20-procentowym udziałem różnych dodatków

Badania wpływu odpadu POLGRIT na wytrzymałość zapraw cementowych wykazały, że wytrzymałości dwudniowe cementów z odpadem są nieco wyższe, natomiast wytrzymałości 7- i 28-dniowe są niższe średnio o 19% od cementów z taką samą ilością żużla wielkopieczowego stosowanego w cementowni. Należy jednak podkreślić, że dodatek 10–20% odpadu POLGRIT pozwala uzyskać cementy spełniające (z pewnym zapasem) wymagania normowe dla cementów marki 32,5. Cement z dodatkiem 30% POLGRITU nie spełnia wymagań normy w tym zakresie. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach wynosiła 30,3 MPa.

Na wytrzymałość cementów korzystnie wpływa dodatek żużla wielkopieczowego. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach cementu z dodatkiem 15% mieszaniny odpadu POLGRIT i żużla w stosunku 1:1 wynosiła 43,2 MPa, a z dodatkiem 20% – 41,7 MPa; była zatem wyższa w pierwszym przypadku o 10%, a w drugim o 12%.

Analizując otrzymane wyniki badań cementów z dodatkiem odpadu POLGRIT oraz porównując je z wynikami otrzymanymi dla cementów z dodatkiem żużla wielkopieczowego, zaobserwowano pewną prawidłowość, mianowicie powierzchnia właściwa cementów z odpadem POLGRIT przygotowywanych w młynku laboratoryjnym, przy zastosowaniu tego samego czasu mielenia, jest zawsze wyższa od cementów z dodatkiem żużla wielkopieczowego. Wskazywałoby to na nieco lepszą mielność tego dodatku w stosunku do żużla wielkopieczowego, co może być korzystne w przemysłowej produkcji cementów.

Pozostałe właściwości cementów z dodatkiem do 20% POLGRITU, takie jak stałość objętości, czas wiązania oraz promieniotwórczość naturalna (wskaźniki aktywności $f_1 < 1,2$ i $f_2 < 240$ Bq/kg) we wszystkich przypadkach spełniają wymagania normowe.

3.2. Próba przemysłowa

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych stanowiły podstawę do przeprowadzenia próby przemysłowej. Próbę przeprowadzono w cementowni na młynie cementu o wydajności 25 Mg/h. Przeprowadzono trzy próby ośmiogodzinne.

Wyprodukowano trzy partie cementu z dodatkiem 15, 20 i 22% odpadu POLGRIT. Każdą partię przebadano zgodnie z wymaganiami normowymi. Część badań wykonano równolegle w dwóch laboratoriach – w cementowni i w Instytucie. Wyniki badań przedstawiono w tab. 4.

T a b e l a 4
Wyniki badań cech chemicznych, fizycznych i wytrzymałościowych zapraw (próbna przemysłowa)

Nr próby	Rodzaj próby			Skład chemiczny							Cechy fizyczne						laboratorium		
	klinkier [%]	dodatek odpad POL-GRIT [%]	gips [%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ⁻	po-wierzchnia właściwa według Blaine'a [cm ² /g]	czas wiązania [min]	stała ob-jętość według Chatelier'a [mm]	właściwa ilość H ₂ O [%]	wytrzymałość na ściskanie [MPa]				
				[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	pocz.					koniec	2d		7d	28d
1	80	15	5	21,33	6,30	5,01	57,69	1,65	2,00	0,053	3 498	150	240	0	28,5	23,0	35,0	42,1	I
2	75	20	5	22,06	6,53	5,76	55,96	1,79	1,41	0,051	3 774	150	270	0	28,5	22,6	34,9	45,3	I
3	73	22	5	22,17	6,46	5,94	55,71	1,87	1,64	0,052	3 898	145	260	0	28,0	22,4	33,7	43,6	II
																21,7	32,1	43,2	I
																19,7	31,9	42,2	II

I – wyniki badań w laboratorium przemysłowym.

II – wyniki badań w akredytowanym laboratorium Instytutu.

4. Badania promieniotwórczości cementów z dodatkiem odpadu POLGRIT

Badania wykonano dla trzech rodzajów cementów z dodatkiem 10, 20 i 22% odpadu. Badania przeprowadzono metodą porównawczej analizy widma promieniowania gamma, zgodnie z instrukcją ITB Nr 234/2003: „Badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”; wykonano je na analizatorze Typ-MAZUR-01. Wyniki badań przedstawiono w tab. 5.

Tabela 5
Promieniotwórczość naturalna cementów z dodatkiem odpadu POLGRIT

Opis próby	Stężenie pierwiastków promieniotwórczych [Bq/kg]			Wskaźniki aktywności			
	potasu S_K	radu S_{Ra}	toru S_{Th}	f_1	Δf_1	f_2 [Bq/kg]	Δf_2 [Bq/kg]
K 1 klinkier + 4% gipsu + 10% odpadu	282,44 ± 66,12	46,19 ± 12,02	18,63 ± 4,33	0,33	0,05	46,19	12,02
K 2 klinkier + 4% gipsu + 20% odpadu	328,43 ± 69,22	73,14 ± 13,28	20,63 ± 4,34	0,45	0,06	73,14	13,28
K 3 z próby przemysłowej – klinkier + 4% gipsu + 22% odpadu	334,19 ± 71,00	66,06 ± 13,30	22,04 ± 4,56	0,43	0,05	66,06	13,30

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w Rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. (DzU 2007, nr 4, poz. 29 § 3) oraz instrukcją ITB nr 234/2003 odpad można zakwalifikować do 1. grupy, ponieważ w badanym cemencie uzyskano wskaźniki aktywności $f_1 < 1,2$ i $f_2 < 240$ Bq/kg.

Badany materiał z punktu widzenia ochrony radiologicznej może być wykorzystywany do produkcji materiałów budowlanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego.

5. Omówienie wyników badań

W realizowanej pracy, której celem była ocena możliwości wykorzystania odpadu przemysłowego zużytego ścierniwa POLGRIT jako dodatku do cementu, przeprowadzono badania następujących własności odpadu: składu ziarnowego, zawartości podstawowych tlenków: $SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O,$

SO₃, Cl⁻ i metali ciężkich. Zbadano również skład fazowy oraz zawartość fazy szklistej, własności pucolanowe oraz promieniotwórczość naturalną. Na podstawie uzyskanych wyników badań składu chemicznego, fazowego, zawartości fazy szklistej oraz reaktywności pucolanowej odpad można zakwalifikować jako materiał o własnościach pucolanowych. Własności pucolanowe, skład chemiczny oraz promieniotwórczość odpadu wskazują, że może on być stosowany jako dodatek do produkcji cementu.

Ocenę przydatności odpadu POLGRIT jako dodatku do cementu oparto na wynikach badań wytrzymałości na ściskanie, stałości objętości i czasu wiązania zapraw cementowych z różnymi dodatkami uzyskanych w skali laboratoryjnej. Do badań stosowano klinkier cementowy, odpad POLGRIT oraz, porównawczo, żużel wielkopiecowy. Wyniki porównano z własnościami wzorcowego cementu bez dodatków oraz cementu z taką samą ilością dodatku żużla wielkopiecowego, stosowanego do produkcji cementów.

Badania laboratoryjne potwierdzono w skali przemysłowej. Przeprowadzono próby z dodatkiem 15, 20 i 22% odpadu POLGRIT. Potwierdziły one pełną przydatność badanego ścierniwa do produkcji cementu klasy 32,5 jako dodatku o właściwościach pucolanowych.

Z uwagi na podwyższoną zawartość metali ciężkich (Pb, Cr i Cu) w próbce przemysłowej, w porównaniu z próbą laboratoryjną, niezbędna jest kontrola zmienności zawartości metali ciężkich w odpadzie oraz wymywalności tych metali z zapraw cementowych.

6. Wnioski

1. Skład chemiczny oraz własności fizyczne i wytrzymałościowe odpadu POLGRIT wskazują na możliwość wykorzystania go w produkcji cementu.
2. Właściwości odpadu POLGRIT, takie jak zawartość fazy szklistej i zawartość krzemionki reaktywnej pozwalają zakwalifikować odpad jako materiał o własnościach pucolanowych.
3. Wyniki badań wytrzymałościowych oraz cech fizycznych wskazują, że przy dodatku 20% odpadu POLGRIT można uzyskać cement klasy 32,5.
4. Z punktu widzenia ochrony radiologicznej cementy z dodatkiem do 20% odpadu, z uwagi na niskie wskaźniki aktywności, mogą być wykorzystywane do produkcji materiałów budowlanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego. W takim przypadku obligatoryjna jest kontrola gotowego wyrobu budowlanego.
5. Podjęcie przemysłowej produkcji cementu z wykorzystaniem odpadu ścierniwa POLGRIT wymaga przeprowadzenia badań zmienności zawartości metali ciężkich w odpadzie oraz wymywalności ich z zapraw cementowych.

Literatura

- [1] D e r d a c k a A., P a l u c h E., G a w l i c k i M., *Żużel pomiedziowy jako dodatek do cementu*, „Cement-Wapno-Gips” 1975, nr 8-9.
- [2] D e r d a c k a A., P a l u c h E., M a ł o l e p s z y J., *Produkcja i własności cementów z dodatkiem żużla pomiedziowego*, „Cement-Wapno-Gips” 1977, nr 10.
- [3] K u r d o w s k i W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Arkady, Warszawa 1981.
- [4] S z c z e r b a J., G a r b a c i k A., *Technologiczne ograniczenia wykorzystania odpadów*, [w:] *Materiały konferencyjne. Międzynarodowa konferencja „Wykorzystanie odpadów przemysłowych i komunalnych w procesie produkcji cementu”*, Jamołtówek 1998.

LUCYNA JANECKA
BRONISŁAW WERYŃSKI

UTILIZATION OF INDUSTRIAL WASTE – THE USED UP POLGRIT ABRASIVE FOR PRODUCTION OF CEMENT.

The article described possibility of cupric slag utilization which is waste of POLGRIT abrasive used as cement component in cement industry. There was stated that this waste has pozzolanic properties caused by high content of glassy phase and reactive silica. Waste of POLGRIT abrasive can be used as additive to production of cements class 32,5.