

JOLANTA LATOSIŃSKA¹

MACIEJ LECH²

ANNA PALUCH³

ŁUKASZ GALARCZYK⁴

Kielce University of Technology

¹ e-mail: jlatosin@tu.kielce.pl

² e-mail: maciej@tu.kielce.pl

³ e-mail: annapaluch91@gmail.com

⁴ e-mail: lukaszgalarczyl@o2.pl

EFFECT OF THE ADDITION OF ASH FROM THE INCINERATION OF SEWAGE SLUDGE ON THE PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES

Abstract

The increase of quantity of ash from the combustion of sewage sludge will need to look for new methods of disposal. One method is to use sewage sludge ash as a partial substitute for cement. The oxide composition of the sewage sludge ash is dependent on the composition of the wastewater treatment technology and the nature of its sewage, however, always one of the main components of the ash from combustion sludge is P_2O_5 . Phosphate ions hinder the cement hydration process, extending the beginning of time constraints. The delay binding time will decrease the temperature of hydration of the cement, which results in a slower increase of compressive strength. The paper presents the results of the effect of the addition of sewage sludge ash to cement binding time of cement slurries and their mechanical properties.

Keywords: sewage sludge ash, cement slurry, compressive strength, binding time

1. Introduction

The reason for the search for new methods to utilize ash from the incineration of sewage sludge is the development dynamics of sewage sludge incineration plants in Poland [1]. According to forecasts, the estimated amount of waste generated in the post-process stations, thermal treatment of sewage sludge in 2016 will range from 24 000 Mg to 32 000 Mg and 2020 from 55 000 Mg to 65 000 Mg [2, 3].

The literature provides examples of works, whose study object is the use of ashes from incineration of sewage sludge as a cement additive [3-7]. The most important parameter that qualifies the sewage sludge ash as a cement additive, having a potential impact on its properties, is the composition of the oxide. Comparison of incinerator ash components of sewage sludge in Poland and around the world clearly indicates the share of phosphorus oxide from 12.3% to 38.09% (tab. 1).

Table 1. The oxide composition of ash from combustion of sewage sludge, % weight

Oxide composition	Fluidized bed furnace			Furnace grate			Rotary furnace		
	[3]	[4]	[8]	[9]	[9]	[10]	[10]	[10]	[10]
SiO ₂	21.0	25.5	19.2	34.9	25.8	23.7	37.6	21.8	19.2
Al ₂ O ₃	13.8	–	8.9	6.3	9.5	6.3	15.5	6.4	8.9
Fe ₂ O ₃	2.0	–	10.0	10.3	5.1	22.6	2.8	16.3	5.0
P ₂ O ₅	38.1	22.0	12.3	18.2	21.6	18.9	19.6	24.3	25.0
CaO	17.8	17.1	30.6	15.4	20.7	15.2	16.3	16.3	19.4
MgO	3.9	–	2.7	2.7	4.5	1.3	1.3	2.1	2.5
BaO	0.1	–	–	–	0.1	–	–	–	–
K ₂ O	1.1	1.8	1.4	1.3	1.9	1.0	0.7	1.4	2.8
Na ₂ O	0.4	–	0.8	0.7	0.6	0.4	0.4	0.7	0.7
SO ₃	0.6	–	–	0.6	0.3	–	–	–	–
TiO ₂	–	–	1.0	0.4	0.8	–	–	–	–
MnO	–	–	–	–	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
ZnO	–	–	–	–	0.4	–	–	–	–
CuO	–	–	–	–	0.1	–	–	–	–

– no information

The share of phosphorus is the main distinguishing feature of sewage sludge ash from the coal ash commonly used as a partial substitute for portland clinker in cement mixtures. A high content of phosphorus oxide in the ash from sewage sludge combustion is associated with the presence of phosphorus in the treated wastewater, whose sources are excrement and developed in the wastewater microorganisms [9, 11, 12].

According to PN-EN 206-1 and national additions to the standard phosphorus content in the fly ash as a component of concrete mix should not exceed 0.01% [13, 14]. Under the influence of water PO_4^{3-} ions react with Ca^{2+} ions in the liquid phase of the slurry, which results in precipitation on the surface of the cement grains of fine, hard-soluble calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ interfering with the rate of nucleation and crystal growth, which are the hydration products of portland clinker. In addition, the layer that is formed hinders water permeability, the presence of which significantly extends the cement hydration process [15-18]. This property is used in admixture with a view to delaying the binding time of cement, especially in the performance of massive construction, the construction of dams and foundations. Introduction of additives delaying binding time of the cement contributes to the reduction of the difference in temperature between the outer and inner built structures [19, 20]. Large differences in temperature during the binding process can cause cracking of concrete, which adversely affects the mechanical properties [20].

The objective of this study was to determine the effect of the share of sewage sludge ash on compressive strength of cement slurry and the binding time of cement slurry.

2. Material and Methods

The examination used cement CEM I 42.5 and ash from incineration of municipal sewage sludge in a fluidized bed furnace. Sewage sludge ash was collected from municipal wastewater treatment plant in Sitkówka-Nowiny. The chemical compositions of sewage sludge ash were determined by using the X-ray fluorescence spectroscopy. The loss on ignition of sewage sludge ash was made in accordance with the standard PN-EN 196-2:2006 [21] (Tab. 2).

Table 2. The composition of sewage sludge ash

Components	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	SO_3	MgO	Na_2O	Other	LOI*
Sewage sludge ash	24.72	7.09	26.34	17.57	1.38	16.46	2.55	1.50	0.68	0.05	1.66	1.5

*LOI – loss on ignition

The cement slurries made of cement replaced by the addition of sewage sludge ash in the amount of 10%, 20%, 30% by weight. Determination of compressive strength after 28 and 90 days and the water absorption after 28 days for cement slurry was made in accordance with the standard PN-EN 196-1:2006 [22].

To verify the effect of phosphorus oxide on cement binding time the scope of research in a range of 0-10% addition of sewage sludge ash was extended. According to [18] in this range supplement quantitative critical point occurred where the cement binding time fell sharply. The decline for cement binding time occurred for the addition of 12.5 mg P_2O_5 /kg of cement. According to calculations 12.5 mg P_2O_5 is introduced into the grout after replacing cement with 6.58% weight of sewage sludge ash.

The test binding time of cement slurries is made in compatibility with the standard PN-EN 197-1: 2012 [23]. The composition of the cement slurries, which was used for research of setting time showed Table 3.

The increase in the mass of sewage sludge ash caused an increase in demand of cement-ashes on the water. Therefore the use of the principle of constant consistency for each mixture.

Table 3. The mix of starter – setting time

Sewage sludge ash additive, %mass	Cement, g	Sewage sludge ash, g	Water, cm^3	W/C* *(cement+sewage sludge ash)
0	500	0	150	0.30
1.5	492.5	7.5	151.5	0.30
2.5	487.5	12.5	152.2	0.30
5	475	25	153.9	0.31
6.58	467.1	32.9	155.4	0.31
10	450	50	165.6	0.33
20	400	100	175.2	0.35
30	350	150	187.7	0.37

3. Results and Discussion

Table 4 and Figure 1 show the test results of the compressive strength and water absorption of cement slurry. The results are the average values obtained from three independent replicates.

Table 4. Water absorption of cement slurry

Sewage sludge ash additive, % mass	Water absorption, % mass
0	28.72
10	29.19
20	29.73
30	29.59

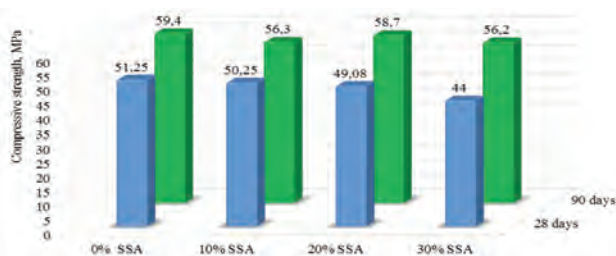


Fig. 1. Compressive strength of cement slurry; SSA-sewage sludge ash

Compressive strength of slurries after 28 days of ripening is from 44 MPa for the samples with the ash content of 30% to 51.25 MPa for the sample made without the addition of cement. After 90 days of ripening slurry compressive strength is in the range of 56.2 MPa for the samples with the ash content of 30% to 59.4 MPa made of CEM I 42.5. Replacement of cement for 10% and 20% sewage sludge ash in the mixture of starter, both after 28 and 90 days of ripening, causes no significant decrease in compressive strength compared to the sample containing no additive. The decrease of compressive strength did not exceed 3.1 MPa. The addition of 30% of sewage sludge ash after 28 days of ripening resulted in a loss of strength of 7.25 MPa with respect to a base. After 90 days of ripening sample containing 30% ash obtained the largest increase in strength against the tested slurries equaling to 12.2 MPa, thus differing only by 3.2 MPa in the compressive test of the slurry.

Comparing the results of water absorption slurries a slight effect of the addition of sewage sludge ash to increase the absorbability of the samples can be observed. For the sample made from 100% of cement the water absorption is 28.72%. The addition of 10% sewage sludge ash increases the water absorption of the slurry by 0.47%, while the addition of 30% sewage sludge ash 0.87% with respect to a base. The largest increase occurred in the slurry with 20% sewage sludge ash and amounted to 1.01%.

Table 5 shows the results of determination of the binding time of cement slurries containing ash from combustion of sewage sludge.

30% addition of sewage sludge ash has caused the most prolonged binding time of cement, increasing for 217 minutes compared to the baseline.

Comparing the composition of cement slurry analogy between the proportion of sewage sludge ash in the binder and the addition of water required to obtain the standardized consistency can be observed. The larger percentage of ash from combustion of sewage sludge necessitates addition of more water.

This demonstrates the high water demand of sewage sludge ash as a result of the irregular surface of the grains characterized ash derived from burning of sewage sludge in a fluidized bed furnace [9]. Increased share of water has an impact on the process of the cement, extending its initiation. For the samples of 1.5-6.28% the difference between the addition of water to the sample base is from 1.5 cm³ to 5.4 cm³. However, in the samples from 10-30% this difference was from 15.6-37.7 cm³, resulting in significant elongation of the beginning of the binding time.

Table 5. Binding time and harden time of cement slurries

Sewage sludge ash additive, % mass	Time					
	Begin binding		End binding		Harden	
	min	h	min	h	min	h
0	193	03:13	281	04:41	88	01:28
1.5	175	02:55	270	04:10	95	01:35
2.5	169	02:49	261	04:21	92	01:32
5	187	03:07	279	04:39	92	01:32
6.58	119	01:59	262	04:02	123	02:03
10	264	04:24	381	06:21	117	01:57
20	298	04:58	447	07:27	149	02:29
30	410	06:50	580	09:40	170	02:50

Apart from the ratio of water to binder the impact on the prolongation of binding time has a percentage of phosphorus, which in the considered sewage sludge ash is expressed as a percentage of P₂O₅ present in an amount of 26.343%. The addition of 1.5% ash from incineration of sewage sludge in cement CEM I 42.5 will shorten the binding time by 18 minutes. Increasing the amount of ash by a further 1% will reduce the time by the next 6 minutes. Slurry containing 5% sewage sludge ash binds longer than samples containing less additive sewage sludge ash, which is also less than the base sample by 6 minutes. The amount of sewage sludge ash, which can cause a sharp decline in the binding time was determined on the basis of [7].

Causative agent of sudden acceleration of binding time is the addition of P₂O₅ 12.5 mg/kg of cement. The addition of 6.28% sewage sludge ash to the slurry resulted in shortening of the test time by 74 minutes of binding, relative to a sample containing 100% cement. The addition of 10% sewage sludge ash is an amount that will increase the binding time of the slurries, which in the case of the base sample is increased by 71 min. The growth trend of the binding time is maintained over the entire range of the additive share from 10% to 30% sewage sludge ash.

The results indicate the existence of a critical range, which is from 5% to 10% of additive ash from the sludge. In this range, the value of binding time depending on the amount of phosphorus oxide added to cement may be suddenly shorten or prolonged.

4. Conclusions

The irregular shape of the grains of ash originating from the incineration in furnaces with fluidized bed increases water demand of the binder mixtures, prolonging binding time initiation.

The impact on the binding time of slurries apart from water demand has mainly phosphorus oxide content in the binder. A small change in the mineral supplement rich in phosphorus can cause a sharp decline in the initiation or elongation of hydration, creating a critical interval occurring at a dosage of 5-10% ash.

The addition of 10-30% sewage sludge ash is not included in the critical range, causing only longer binding time of cement.

The ratio of the ash from the sludge to the cement in the binder is inversely proportional to the rise of early strength and proportional to the rise in strength of the slurry after 90 days of ripening.

Partial substitute for CEM I 42.5 binder in the form of ash originating from the incineration of sewage sludge has no negative changes in the properties of cement slurry, so it can be used as a cement additive, like ash from burning coal and biomass co-firing. The optimum amount of sewage sludge ash to cement additive is 20%, since it permit to maintain the performance of slurry similar to the properties of slurries made with 100% Portland cement, as well as a disposal of significant quality of the waste from the thermal treatment of sewage sludge.

References

- [1] Latosińska J., Kowalski K.: *Mobility of heavy metals from sewage sludge and sewage sludge ash from the municipal wastewater treatment plant more than 200 000 equivalent population*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 3 (2013), pp. 43-50.
- [2] Aktualizacja Krajowego programu oczyszczania ścieków komunalnych, Warszawa (2010).
- [3] Kępyś W., Pomykała R., Pietrzyk J.: *Właściwości popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych*, *Inżynieria Mineralna*, 1 (2013), pp. 11-18.
- [4] Falaciński P.: *Możliwości zastosowania popiołów fluidalnych przy realizacji przesłon przeciwnieprzepuszczalnych w obiektach ochrony środowiska*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 3 (2011), pp. 33-40.
- [5] Kosior-Kozberuk M., Karwowska J.: *Wybrane problemy zagospodarowania popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych w technologii materiałów cementowych*, *Inżynieria Ekologiczna*, 25 (2011), pp. 110-123.
- [6] Kosior-Kozberuk M.: *Nowe dodatki mineralne do betonu*, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 2 (2011), pp. 48-55.
- [7] Pietrzak A.: *Proekologiczne technologie w budownictwie na przykładzie „Zielonego betonu”*, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*, 1 (2014), pp. 86-93.
- [8] Perez-Carrion M., Beaza-Brotons F., Paya J., Saval J. M., Zornoza E., Borracrete M.V., Graces P.: *Potencial use of sewage sludge ash as cement replacement in precast concrete blocks*, *Materiales de Construcion*, 64 (2014), pp. 15-23.
- [9] Latosińska J., Gawdzik J.: *The impact of combustion technology of sewage sludge on mobility of heavy metals in sewage sludge ash*, *Ecol. Chem. Eng. S.*, 3 (2014), pp. 465-475.
- [10] Adam C., Kley G., Simon F.-G.: *Thermal treatment of municipal sewage sludge amming at marketable P-fertilisers*, *Materials Transactions*, 12 (2007), pp. 3056-3061.
- [11] Latosińska J., Gawdzik J.: *The effect of incineration temperatures on mobility of heavy metals in sewage sludge ash*, *Environment Protection Engineering*, 38 (2012), pp. 31-44.
- [12] Ohbuchi A., Akamoto J.S., Kitano M., Nakamura T.: *X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant*, *X-Ray Spectrometry*, 37 (2008), pp. 544-550.
- [13] PN-B-06265:2004 Krajowe uzupełnienia PN-EN 206-1 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [14] PN-EN PN-206-1: 2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [15] Hewlett P. C.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Science and Technology Books (2004).
- [16] Nakano T., Yokoyama S., Maki I.: *Badania podstawowe związane z produkcją cementu z popiołu ze spalania miejskich odpadów stałych. Część III: Wpływ P_2O_5 na powstawanie klinkieru*, *Cement Wapno Beton*, 6 (2007), pp. 290-295.
- [17] Roszczynialski W.: *Rola siarczanu (VI) wapnia w procesach kształtowania wytrzymałości spoiw drogowych zawierających żużle stalownicze i popioły lotne – rozprawa doktorska AGH. Kraków* (2014).
- [18] Tkaczewska E., Kłosek-Wawrzyn E.: *Wpływ jonów fosforanowych PO_4^{3-} na proces hydratacji cementu*, *Cement Wapno Beton*, 6 (2012), pp. 401-408.
- [19] Nocuń-Wczelik W., Trybalska B.: *Wpływ wybranych domieszek chemicznych na szybkość hydratacji*

- mikrostrukturę zaczynu cementowego*, Cement Wapno Beton, 6 (2007), pp. 284-289.
- [20] Zając M., Garrault S., Nonat A.: *Wpływ temperatury hydratacji na wytrzymałość zapraw i zaczynów z cementu portlandzkiego*, Cement Wapno Beton, 2 (2007), pp. 68-75.
- [21] PN-EN 196-2: 2006 – Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu.
- [22] PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [23] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

Jolanta Latosińska
Maciej Lech
Anna Paluch
Łukasz Galarczyk

Wpływ dodatku popiołu ze spalania osadów ściekowych na właściwości zaczynów cementowych

1. Wprowadzenie

Przyczyną poszukiwania nowych metod zagospodarowania popiołów ze spalania osadów ściekowych jest dynamika rozwoju spalarni osadów ściekowych w Polsce [1]. Według prognoz szacowana ilość odpadów poprocesowych generowanych w stacjach termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych w roku 2016 wyniesie od 24 000 Mg do 32 000 Mg, natomiast w roku 2020 Mg od 55 000 Mg do 65 000 Mg [2, 3].

Literatura przedmiotu dostarcza przykłady prac, których przedmiotem badań jest wykorzystanie popiołów ze spalania osadów ściekowych jako dodatku do cementu [4-7]. Najważniejszym parametrem kwalifikującym popiół ze spalania osadów ściekowych jako dodatek do cementu, mającym potencjalny wpływ na jego właściwości, jest skład tlenkowy. Porównanie komponentów popiołów ze spalarni osadów ściekowych w Polsce i na świecie wskazuje wyraźny udział tlenu fosforu – od 12,3% do 38,09% (tab. 1).

Udział fosforu jest główną cechą wyróżniającą popiół z osadów ściekowych od popiołów ze spalania węgla kamiennego, powszechnie stosowanego jako częściowy substytut klinkieru portlandzkiego w mieszankach cementowych. Wysoka zawartość tlenu fosforu w popiołach ze spalania osadów ściekowych związana jest z obecnością fosforu w oczyszczanych ściekach, którego źródłem są ekskrementy oraz rozwijające się w ściekach mikroorganizmy [11, 12].

Według normy PN-EN 206-1 oraz krajowych uzupełnień do normy zawartość fosforu w popiołach lotnych będących składnikiem mieszanki betonowej nie powinna przekraczać 0,01% [13, 14]. Pod wpływem wody jony PO_4^{3-} reagują z jonami Ca^{2+} w fazie ciekłej zaczynu, czego wynikiem jest strącanie na powierzchni ziaren cementu drobnokrystalicznego, ciężko rozpuszczalnego fosforanu wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, zakłócającego szybkość zarodkowania, i wzrost kryształków będących produktami hydratacji klinkieru portlandzkiego. Ponadto tworzy się wówczas warstewka utrudniająca przepuszczalność wody, której obecność znacznie wydłuża proces hydratacji cementu [3, 1, 17, 18]. Właściwość ta wykorzystywana jest w domieszkach mających na celu opóźnienie czasu wiązania cementu, szczególnie przy wykonywaniu masywnych konstrukcji, budowie zapór czy fundamentów. Wprowadzanie domieszek opóźniających czas wiązania cementu przyczynia się do zmniejszenia różnicy pomiędzy temperaturą zewnętrzną i wewnętrzną budowanych konstrukcji [19, 20]. Duże różnice temperatur podczas procesu wiązania mogą powodować pękanie betonów, co niekorzystnie wpływa na właściwości wytrzymałościowe [20].

Celem badań było określenie wpływu udziału popiołu ze spalania osadów ściekowych na wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowych oraz czas wiązania zaczynów cementowych.

2. Materiał i metody

Do badań użyto cement CEM I 42,5 oraz popiół ze spalania komunalnych osadów ściekowych w piecu ze złożem fluidalnym. Popiół pobrano z oczyszczalni ścieków komunalnych w Sitkówce-Nowiny. Badanie składu chemicznego popiołu z osadów ściekowych wykonano za pomocą fluorescencyjnego spektrometru rentgenowskiego. Stratę prażenia popiołu z osadów ściekowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-2:2006 [21] (tab. 2).

W wykonanych zaczynach cementowych cement zastąpiono dodatkiem popiołu z osadów ściekowych w ilości 10%, 20%, 30% masowo. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach oraz nasiąkliwości po 28 dniach dla zaczynów cementowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006 [22].

W celu zweryfikowania wpływu tlenu fosforu na czas wiązania cementu rozszerzono zakres badań w przedziale 0-10% dodatku popiołu z osadów ściekowych. Według [18] w tym przedziale ilościowym dodatku wystąpił punkt krytyczny, w którym czas wiązania cementu gwałtownie spadł. Spadek czasu wiązania cementu wystąpił dla dodatku 12,5 mg P_2O_5 /kg cementu. Według obliczeń 12,5 mg P_2O_5 wprowadzone do zaczynu zostanie po zastąpieniu cementu 6,58% masowych popiołu z osadów ściekowych. Badanie czasu wiązania zaczynów cementowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [23]. Skład mieszanki zaczynowej, dla której oznaczono czas wiązania przedstawia tabela 3.

Wzrost masy popiołu z osadów ściekowych powodował wzrost zapotrzebowania mieszanki cementowo-popiołowej na wodę. Zatem zastosowano zasadę stałej konsystencji dla każdej mieszanki.

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 4 i na rysunku 1 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie oraz nasiąkliwości zaczynów cementowych. Wyniki są wartościami średnimi otrzymanymi z trzech niezależnych powtórzeń. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów po 28 dniach dojrzewania wynosi od 44 MPa dla próbki z zawartością 30% popiołu do 51,25 MPa dla próbki wykonanej z cementu bez dodatku. Po 90 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie zaczynów mieści się w zakresie od 56,2 MPa dla próbki z zawartością 30% popiołu do 59,4 MPa dla wykonanej z CEM I 42,5. Zastąpienie cementu 10% i 20% popiołu z osadów ściekowych w mieszance zaczynowej zarówno po 28 i 90 dniach dojrzewania powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do

próbki niezawierającej dodatku. Spadek wytrzymałości na ściskanie nie przekroczył 3,1 MPa. Dodatek 30% popiołu z osadów ściekowych po 28 dniach dojrzewania spowodował spadek wytrzymałości o 7,25 MPa w stosunku do próbki bazowej. Po 90 dniach dojrzewania próbka zawierająca 30% popiołu z osadów ściekowych uzyskała największy przyrost wytrzymałości na tle badanych zaczynów równy 12,2 MPa, różniąc się tym samym jedynie o 3,2 MPa w próbie wytrzymałościowej od zaczynu bazowego.

Porównując wyniki badań nasiąkliwości zaczynów, zaobserwować można nieznaczny wpływ dodatku popiołu z osadów ściekowych na zwiększenie się nasiąkliwości próbek. Dla próbki wykonanej w 100% z cementu nasiąkliwość wynosi 28,72%. Dodatek 10% popiołu z osadów ściekowych powoduje zwiększenie nasiąkliwość zaczynu o 0,47%, natomiast dodatek 30% popiołu o 0,87% w stosunku do próbki bazowej. Największy przyrost nasiąkliwości nastąpił w zaczynie z dodatkiem 20% popiołu i wyniósł on 1,01%.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki oznaczenia czasu wiązania zaczynów cementowych z dodatkiem popiołu z osadów ściekowych.

30% udział popiołu z osadów ściekowych spowodował największe wydłużenie czasu wiązania cementu, wzrastające o 217 minut w porównaniu do bazowego zaczynu.

Porównując skład zaczynów cementowych, stwierdzono analogię między udziałem popiołu z osadów ściekowych w spoiwie a dodatkiem wody niezbędnym do uzyskania konsystencji normowej. Większy udział procentowy popiołu ze spalania osadów ściekowych powoduje konieczność dodatku większych ilości wody. Świadczy to o dużej wodożądności popiołu z osadów ściekowych, która jest wynikiem nieregularnej powierzchni ziaren charakteryzującej popioły uzyskane ze spalania osadów ściekowych w piecach ze złożem fluidalnym [9]. Zwiększony udział wody ma wpływ na przebieg procesu wiązania cementu, wydłużając jego inicjację. W próbkach 1,5-6,28% różnica między dodatkiem wody do próbki bazowej wynosiła od 1,5 cm^3 do 5,4 cm^3 . Natomiast w próbkach od 10-30% różnica ta wynosiła od 15,6 cm^3 – 37,7 cm^3 , co spowodowało znaczne wydłużenie początku czasu wiązania.

Poza stosunkiem wody do spoiwa wpływ na wydłużenie czasów wiązania ma udział procentowy fosforu, który w badanym popiele z osadów ściekowych, oznaczany jako zawartość procentowa P_2O_5 , występuje w ilości 26,343%. Dodatek 1,5% popiołu

ze spalania osadów ściekowych do cementu CEM I 42,5 powoduje skrócenie czasu wiązania o 18 minut. Zwiększenie ilości popiołu z osadów ściekowych o kolejne 1% powoduje skrócenie czasu o następne 6 minut. Zaczyn zawierający 5% popiołu z osadów ściekowych wiąże już dłużej niż próbki zawierające mniej dodatku popiołu z osadów ściekowych, lecz jest to również o 6 minut czas krótszy od próby bazowej. Ilość popiołu z osadów ściekowych, która może powodować gwałtowny spadek czasu wiązania wyznaczono na podstawie [15]. Dodatek 6,28% popiołu z osadów ściekowych do badanego zaczynu spowodował skrócenie czasu wiązania o 74 minuty w stosunku do próbki zawierającej 100% cementu. Dodatek 10% popiołu z osadów ściekowych jest ilością, która powoduje przyrost czasu wiązania zaczynu, który od próbki bazowej jest większy o 71 minut. Tendencja wzrostu czasu wiązania utrzymuje się w całym przedziale udziału dodatku od 10 do 30% popiołu z osadów ściekowych.

Wyniki badań wykazują na występowanie przedziału krytycznego, który zawiera się od 5 do 10% ilości dodatku popiołu z osadów ściekowych. W przedziale tym wartość czasu wiązania w zależności od ilości wprowadzonego do cementu tlenu fosforu może gwałtownie się skrócić lub wydłużyć.

4. Wnioski

Nieregularny kształt ziaren popiołu pochodzącego ze spalania osadów ściekowych w piecach ze złożem fluidalnym zwiększa wodożądność mieszanki spoiwowej, wydłużając inicjację czasu wiązania.

Wpływ na czas wiązania zaczynów oprócz wodożądności ma głównie zawartości tlenu fosforu w spoiwie. Niewielka zmiana dodatku mineralnego bogatego w fosfor może powodować gwałtowny spadek lub wydłużenie inicjacji hydratacji, tworząc przedział krytyczny występujący przy dawkowaniu 5-10% popiołu.

Dodatek 10-30% popiołu z osadów ściekowych nie zawiera się w przedziale krytycznym, powodując jedynie wydłużenie czasu wiązania cementu

Stosunek ilości popiołu z osadów ściekowych do cementu w spoiwie jest odwrotnie proporcjonalny do narastania wytrzymałości wczesnej oraz wprost proporcjonalny do narastania wytrzymałości zaczynów po 90 dniach dojrzewania.

Częściowy substytut spoiwa CEM I 42,5 w postaci popiołu pochodzącego ze spalania osadów ściekowych nie powoduje negatywnych zmian właściwości zaczynów cementowych, przez co może on być wykorzystywany jako dodatek do cementu, podobnie jak popiół ze spalania węgla kamiennego oraz współspalania biomasy. Optymalna ilość dodatku popiołu z osadów ściekowych do cementu wynosi 20%, ponieważ pozwala ona na utrzymanie właściwości użytkowych zaczynów zbliżonych do właściwości zaczynów wykonanych w 100% z cementu portlandzkiego, a także na utylizację znaczącej ilości odpadu z termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych.