

Właściwości produktów powstałych w procesie zestalania i stabilizacji popiołów lotnych powstałych z termicznego przekształcania osadów ściekowych

Properties of products obtained in the process of solidification and stabilization of fly ash resulting from thermal treatment of sewage sludge

Piotr Wichowski^{1*}, Marek Kalenik¹, Gabriela Rutkowska², Maciej Malarski³, Justyna Czajkowska³, Wojciech Franus⁴

¹Institute of Environmental Engineering, Warsaw University of Life Sciences—SGGW, Nowoursynowska 159, Warsaw 02-776, Poland

²Institute of Civil Engineering, Warsaw University of Life Sciences—SGGW, Nowoursynowska 159, 02-776 Warsaw, Poland

³Faculty of Building Services, Hydro and Environmental Engineering, Warsaw University of Technology, 00-661 Warszawa, Poland

⁴Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin, Poland

*Corresponding author: P. Wichowski, e-mail: piotr_wichowski@sggw.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę wyników badań składu popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych [SSA z ang. sewage sludge ash], pobranych z trzech spalarni zlokalizowanych w Warszawie, Krakowie i Łodzi oraz oznaczono wymywania wybranych metali ciężkich z badanych popiołów lotnych i betonów zwykłych klasy C20/25 z częściową zamianą - do 20% cementu na popiół lotny. Wykonane badania laboratoryjne wykazały, że mają porównywalny skład granulometryczny, natomiast właściwości fizyko-chemiczne badanych popiołów lotnych różnią się od tradycyjnie stosowanych w technologii betonu popiołów ze spalania węgla. SSA charakteryzują się przeciętnie mniejszą zawartością tlenków krzemu, żelaza i aluminium przy wielokrotnie większej zawartości fosforu. Badania wymywania wskazują na małą mobilność metali ciężkich spełniającą polskie przepisy dotyczące możliwości wykorzystania SSA w budownictwie do określonych zastosowań. Jednocześnie nie stanowią istotnego zagrożenia dla zdrowia ludzi i nie szkodzą środowisku. Odpady budowlane zawierające SSA mogą być składowane na składowiskach odpadów obojętnych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, osady ściekowe, termiczne przekształcanie, metale ciężkie, wymywanie

Summary

The article presents an analysis of the results of research on the composition of fly ash from the thermal processing of sewage sludge [SSA] collected from three incineration plants located in Warsaw, Cracow and Łódź. It determines the leaching values of selected heavy metals from the tested fly ash and ordinary class concrete C20/25 with partial replacement - up to 20% of cement with fly ash. The laboratory tests performed showed that they have a comparable granulometric composition. In contrast, the physico-chemical properties of the tested fly ashes differ from ashes from coal combustion traditionally used in concrete technology. SSA is characterized by an average lower content of silicon, iron, and aluminium oxides with a much higher content of phosphorus oxides. Leaching tests indicate low mobility of heavy metals, meeting Polish regulations regarding the possibility of using SSA in construction for specific applications. At the same time, they do not pose a significant threat to human health or the environment. Construction waste containing SSA may be disposed of in inert waste landfills.

Keywords: fly ash, sewage sludge, thermal transformation, heavy metals, leaching

1. Wprowadzenie

Rosnące wymagania z zakresu ochrony środowiska wpływają na zwiększenie liczby jednostek osadniczych obejmowanych zbiorczym systemem odprowadzania ścieków oraz stosowaniem wysokosprawnych technologii ich oczyszczania. W 2000 roku w Polsce długość czynnej sieci kanalizacyjnej wynosiła 51,1 tys. km i do roku 2021 wzrosła ponad trzykrotnie do 173,5 tys. km. Udział ludności korzystającej z oczyszczalni ścieków wzrósł z 53% w 2000 roku do 75% w 2021 roku, przy czym w miastach wzrósł z 79% do 95%, zaś na wsiach z 11% do 47% (1). W krajach Unii Europejskiej w 2020 roku wskaźnik ludności obsługiwanej przez oczyszczalnie ścieków wynoszący co najmniej 95% stwierdzono w 6 państwach - Austria [99,1%], Holandia [99,5%], Dania [97,7%] Luksemburg [98,3%], Niemcy [96%], Szwecja [96%]. Najmniejszy odsetek ludności obsługiwanej przez oczyszczalnie ścieków stwierdzono na Malcie [6,5%], w Chorwacji [36,9%] i w Rumunii [51,8%] (2).

Ilość powstających osadów ściekowych waha się od 1 do 3% objętości oczyszczanych ścieków, pomimo to mogą one stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego w przypadku niewłaściwego ich zagospodarowania, ponieważ zawierają m.in. metale ciężkie, toksyczne substancje organiczne i organizmy chorobotwórcze (3). Od wielu lat w Polsce notuje się zwiększenie ilości osadów ściekowych powstających w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Związane jest to ze wzrostem ilości ścieków oraz poprawą efektywności ich oczyszczania. Od 2000 do 2021 roku w Polsce ilość osadów ściekowych wytworzonych w komunalnych oczyszczalniach ścieków wzrosła o 63%. Coraz częściej wykorzystuje się metody termicznej utylizacji osadów w oczyszczalniach komunalnych, szczególnie na obszarach silnie zurbanizowanych. Obecnie przekształca się ich w ten sposób 5-krotnie więcej niż w 2010 roku. W 2021 roku przekształcono w ten sposób 93,6 tys. ton suchej masy, co stanowiło jedynie ok. 16% ilości wytworzonych komunalnych osadów ściekowych (1). W przyszłości w Polsce



Rys. 1. Lokalizacja spalarni osadów ściekowych w Polsce

Fig. 1. Location of sewage sludge incineration plants in Poland

1. Introduction

Growing environmental protection requirements increase the number of settlement units covered by a collective sewage disposal system and the use of high-efficiency sewage treatment technologies. In 2000, the length of the active sewage network in Poland was 51.1 thousand km and by 2021 it more than doubled to 173.5 thousand km. The share of the population using sewage treatment plants increased from 53% in 2000 to 75% in 2021, while in cities it increased from 79% to 95%, and in rural areas from 11% to 47% (1). In the European Union, in 2020, a population served by sewage treatment plants of at least 95% was recorded in 6 countries – Austria [99.1%], the Netherlands [99.5%], Denmark [97.7%], Luxembourg [98.3%], Germany [96%], Sweden [96%]. The lowest percentage of the population served by sewage treatment plants was recorded in Malta [6.5%], Croatia [36.9%] and Romania [51.8%] (2).

The amount of sewage sludge generated ranges from 1 to 3% of the volume of treated sewage. Nevertheless, they may pose a threat to the natural environment if improperly managed, because they contain, among others: heavy metals, toxic organic substances, and pathogenic organisms (3). For many years, an increase in the amount of sewage sludge generated in municipal sewage treatment plants has been observed in Poland, which is related to the increase in the amount of sewage and the improvement in the efficiency of its treatment. From 2000 to 2021 in Poland, the amount of sewage sludge generated in municipal sewage treatment plants increased by 63%. Thermal sludge disposal methods are increasingly used in municipal sewage treatment plants, especially in highly urbanized areas. Currently, 5 times more are being transformed in this way than in 2010. In 2021, 93.6 thousand tons of dry matter were processed in this way, which constituted only approximately 16% of the amount of municipal sewage sludge produced (1). In the future, an increase in the amount of thermally treated municipal sewage sludge is expected in Poland (4). The location of sewage sludge incineration plants operating in Poland in 2018 is shown in Figure 1, and their nominal capacity is listed in Table 1.

Appropriate management of sewage sludge is important from the point of view of a circular economy. The increase in the share of thermal methods of sewage sludge treatment leads to the formation of significant amounts of fly ash. Waste generated as a result of the sewage sludge incineration process is recovered, and if this is not possible, it is disposed of with particular emphasis on the heavy metal fraction (5, 6).

Currently, scientific research focuses on the use of SSA in the production of building materials (7-15) and for the recovery of phosphorus (16-21).

The research carried out so far indicates the possibility of obtaining several benefits related to the partial replacement of cement with fly ash in the production of concrete. In addition to the environmental benefits of waste disposal and CO₂ emission reduction, SSA improves workability, reduces the heat of hydration and thermal

Tablica 1

NOMINALNA WYDAJNOŚĆ SPALARNI OSADÓW ŚCIEKOWYCH W POLSCE W 2018 ROKU (4)

Lp.	Położenie/miasto	Nominalna wydajność tys. Mg s.m.·rok ⁻¹
1.	Warszawa – Oczyszczalnia Ścieków „Czajka”	62,2
2.	Kraków – Oczyszczalnia Ścieków „Płaszów”	23,0
3.	Łódź – Grupowa Oczyszczalnia Ścieków	21,0
4.	Gdańsk – Oczyszczalnia Ścieków „Wschód”	14,0
5.	Gdynia – Grupowa Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze”	9,0
6.	Bydgoszcz – Oczyszczalnia Ścieków „Fordon”	7,8
7.	Szczecin – Oczyszczalnia Ścieków „Pomorzany”	6,0
8.	Zielona Góra – Oczyszczalnia Ścieków „Łącza”	6,4
9.	Kielce – Oczyszczalnia Ścieków „Sitkówka”	6,2
10.	Olsztyn – Oczyszczalnia Ścieków „Łyna”	3,2
11.	Łomża – Łomżyńska Oczyszczalnia Ścieków	1,5
	Razem	160,3

Table 1

NOMINAL CAPACITY OF SEWAGE SLUDGE INCINERATION PLANTS IN POLAND IN 2018 (4)

No.	Location/city	Nominal capacity thousand Mg d.m.·year ⁻¹
1.	Warszawa – Wastewater Treatment Plant „Czajka”	62.2
2.	Kraków – Wastewater Treatment Plant „Płaszów”	23.0
3.	Łódź – Grup Wastewater Treatment Plant	21.0
4.	Gdańsk – Wastewater Treatment Plant „Wschód”	14.0
5.	Gdynia – Grup Wastewater Treatment Plant „Dębogórze”	9.0
6.	Bydgoszcz – Wastewater Treatment Plant „Fordon”	7.8
7.	Szczecin – Wastewater Treatment Plant „Pomorzany”	6.0
8.	Zielona Góra – Wastewater Treatment Plant „Łącza”	6.4
9.	Kielce – Wastewater Treatment Plant „Sitkówka”	6.2
10.	Olsztyn – Wastewater Treatment Plant „Łyna”	3.2
11.	Łomża – Łomża Wastewater Treatment Plant	1.5
	Total	160.3

przewiduje się zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych poddanych spalaniu (4). Lokalizację spalarni osadów ściekowych pracujących w Polsce w 2018 roku przedstawiono na rys. 1, a ich nominalną przepustowość zestawiono w tablicy 1.

Odpowiednia gospodarka osadami ściekowymi jest ważna z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym. Wzrost udziału spalania w przekształcaniu osadów ściekowych prowadzi do powstawania znacznych ilości popiołów lotnych. Odpady powstałe w wyniku procesu spalania osadów ściekowych poddaje się odzyskowi, a w przypadku braku takiej możliwości unieszkodliwia się je ze szczególnym uwzględnieniem frakcji metali ciężkich (5,6).

Obecnie badania naukowe koncentrują się na wykorzystaniu SSA [SSA z ang. sewage sludge ash] w produkcji materiałów budowlanych (7-15) oraz do odzysku fosforu (16-21).

Dotychczas wykonane badania wskazują na możliwość uzyskania szeregu korzyści związanych z częściową zamianą cementu popiołem lotnym przy produkcji betonu. Poza korzyściami środowiskowymi wynikającymi z unieszkodliwiania odpadów i ograniczenia emisji CO₂, SSA poprawia urabialność, zmniejsza ciepło hydratacji i pękanie termiczne betonu we wczesnym wieku oraz poprawia właściwości mechaniczne i trwałość betonu oraz zapraw cementowych (22-24). Betony z częściową zamianą cementu na popiół lotny mogą być konkurencyjne cenowo w stosunku do betonów bez dodatku popiołu.

cracking of concrete at an early age, and improves the mechanical properties and durability of concrete and cement mortars (22-24). Concretes with partial replacement of cement with fly ash can be competitively priced compared to concretes without the addition of ash.

Currently, fly ash silica [FAS] and fly ash calcareous [FAC] resulting from coal combustion in thermal power plants are widely used in the production of concrete, and their characteristics are widely described in the literature (25-29). Requirements regarding the chemical and physical properties of ashes from coal combustion and the procedures used are included in the EN 450-1 standard (30). However, there is no standard regarding the properties and rules of use of fly ash from thermal treatment of sewage sludge [SSA]. This may be due to insufficient practical experience of using SSA in concrete technology. Before introducing innovative building materials to the market, the potential threats related to their impact on the environment should be assessed. Sewage sludge and fly ash obtained from their thermal transformation may contain heavy metals with varying degrees of mobility (31-32). A barrier to the use of SSA in concrete technology on an industrial scale is the concern related to the lack of stability of the morphological and physico-chemical properties of ash obtained from various incinerators (33).

Fly ash should not contain substances that are released from concrete and are hazardous to human health and the environment. Therefore, the aim of the laboratory tests was to develop

Obecnie do produkcji betonu wykorzystywane są szeroko popioły lotne krzemionkowe i popioły lotne wapienne powstające ze spalania węgla w elektrociepłowniach, a ich właściwości są szeroko opisane w literaturze (25-29). Wymagania dotyczące chemicznych i fizycznych właściwości popiołów ze spalania węgla oraz stosowanych badań zawiera norma EN 450-1 (30). Brakuje natomiast normy dotyczącej właściwości i zasad stosowania popiołów lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych [SSA]. Może to wynikać z niedostatecznej ilości praktycznych doświadczeń związanych z wykorzystaniem SSA w technologii betonu. Przed wprowadzeniem na rynek innowacyjnych materiałów budowlanych, należy ocenić potencjalne zagrożenia związane z ich oddziaływaniem na środowisko. Osady ściekowe i popioły lotne uzyskane z ich termicznego przekształcania mogą zawierać metale ciężkie o różnym stopniu mobilności (31-32). Barierą w wykorzystaniu SSA w technologii betonu na skalę przemysłową jest obawa związana z brakiem stabilności właściwości morfologicznych i fizykochemicznych popiołu pozyskiwanego z różnych spalarni (33).

Popiół lotny nie powinien zawierać substancji, które uwalniane z betonu są niebezpieczne dla zdrowia ludzi i dla środowiska. W związku z tym, celem wykonanych badań laboratoryjnych było zbadanie wybranych właściwości fizyko-chemicznych SSA, pochodzących ze spalarni zlokalizowanych w Warszawie, Krakowie i Łodzi oraz wykonanie oceny uwalniania się metali ciężkich z SSA i z betonów zwykłych zawierających SSA. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia oddziaływania konstrukcji inżynierskich na zdrowie ludzi i środowisko, zarówno na etapie eksploatacji, jak również w okresie poeksploatacyjnym, kiedy materiały z rozebranego obiektu budowlanego zamierzamy składować lub przeznaczyć do ponownego wykorzystania, na przykład do utwardzania dróg.

2. Doświadczenia

2.1. Materiały

Skład chemiczny popiołu z termicznego przekształcania osadów ściekowych może być zróżnicowany w zależności od rodzaju i składu chemicznego oczyszczanych ścieków, zastosowanej technologii ich oczyszczania oraz metody przetwarzania osadów ściekowych. Do badań wykorzystano popioły pobrane z trzech lokalizacji. Pobrano próbki popiołów lotnych o kodzie 19 01 14 (34) ze spalarni osadów komunalnych zlokalizowanych w Warszawie, Krakowie i Łodzi [rys. 2a-c]. Są to trzy spalarnie o największej nominalnej wydajności w Polsce [tab. 1], a proces spalania osadów w tych obiektach realizowany jest w piecach fluidalnych według technologii opracowanej przez firmę Veolia. W metodzie tej do komory podmuchowej pieca podawane jest powietrze podgrzane w rekuperatorze do temperatury 570-650°C. Następnie poprzez dno dyszowe powietrze przepływa do złoża piaskowego, utrzymując je w ciągłym ruchu. Do pieca podawany jest także zmieszany osad z osadników wstępnych i nadmierny, po zagęszczeniu, fermentacji w Wydzielonych Komorach Fermentacyjnych i odwodnieniu do około 25-35% suchej masy. Części niedopalone oraz gazy spalinowe są dopalane w temperaturze 850°C, przez co najmniej dwie sekundy w komorze dopalania (35).

morphological characteristics and analysis of selected physico-chemical properties of SSA from incineration plants located in Warsaw, Cracow and Łódź, and to assess the release of heavy metals from SSA and ordinary concrete containing SSA. This is very important from the point of view of the impact of engineering structures on human health and the environment, both at the stage of operation and in the post-operation period, when we intend to store or reuse materials from the demolished building, for example for hardening roads.

2. Experiments

2.1. Materials

The chemical composition of ash from the thermal processing of sewage sludge may vary depending on the type and chemical composition of the treated sewage, the applied treatment technology and the sewage sludge processing technology. Ashes collected from three locations were used for testing. Samples of fly ash with code 19 01 14 (34) were collected from municipal sludge incineration plants located in Warsaw, Cracow and Łódź [Fig. 2a-c]. These are the three incineration plants with the highest nominal efficiency in Poland [Table 1] and the sludge combustion process in these facilities is carried out in fluidized bed furnaces according to the technology developed by Veolia. In this method, air heated in a recuperator to a temperature of 570-650°C is fed into the blast chamber of the furnace. Then, through the nozzle bottom, air flows into the sand bed, keeping it moving. Mixed sludge from primary settling tanks and excess sludge are also fed to the furnace after thickening, fermentation in Separate Fermentation Chambers, and dewatering to approximately 25-35% of dry matter. Unburned parts and exhaust gases are afterburned at a temperature of 850°C for at least two seconds in the afterburning chamber (35).

Fluidized bed combustion [FBC] is one of the commonly used technologies for thermal SSA utilization. The symbols of the obtained samples are listed below:

- SSA-W – fly ash from a sludge incineration plant in Warsaw
- SSA-C – fly ash from the sludge incineration plant in Cracow
- SSA-L – fly ash from the sludge incineration plant in Łódź

To describe the properties of fly ashes, their granulometric composition, mineral composition, and chemical composition were examined, taking into account the content of basic heavy metals.

To assess the impact of fly ash and ordinary concrete containing them on health and the environment, it is important to determine the mobility of polluting substances related to the transfer of these substances to the environment. For this purpose, concrete samples were prepared with partial replacement (from 0 to 20%) of cement with ash.

Plain concrete samples were designed for testing following the standard (36). Concrete mixtures of class C20/25 and dense-plastic consistency S2 were designed to carry out the tests. In all tests, the particle size composition of the fine aggregate, selected in a

Tablica 2 / Table 2

PROCENTOWA ZAWARTOŚĆ KRUSZYWA WYBRANA W ITERACJACH

GRANULOMETRIC COMPOSITION OF AGGREGATE USED

Frakcja / Fraction, mm	Procentowy stosunek mieszania kruszywa / Percentage mixing ratio of aggregate			Zawartość frakcji / Fraction content, %	
	I przybliżenie / I approximation	II przybliżenie / II approximation	III przybliżenie / III approximation	Piasek / Sand	Żwir / Gravel
0.1-0.125				1.44	0.56
0.125-0.25				16.23	6.33
0.025-0.5			39	30.46	11.88
0.5-1.0				28.54	11.13
1.0-2.0				23.22	9.10
2.0-4.0		34			20.74
4.0-8.0	46	66	61		18.52
8.0-16.0	54				21.74

Spalanie w złożu fluidalnym [FBC z ang. fluidization bed combustion] jest jedną z powszechnie stosowanych technologii termicznej utylizacji SSA. Poniżej zestawiono symbole uzyskanych próbek:

- SSA-W – popiół lotny ze spalarni osadów w Warszawie
- SSA-C – popiół lotny ze spalarni osadów w Krakowie
- SSA-L – popiół lotny ze spalarni osadów w Łodzi

W celu zbadania właściwości popiołów lotnych określono ich skład granulometryczny, skład fazowy oraz chemiczny z uwzględnieniem zawartości podstawowych metali ciężkich.

Do oceny oddziaływania popiołów lotnych oraz betonów zwykłych z ich udziałem na zdrowie oraz środowisko istotne jest określenie mobilności substancji zanieczyszczających związane z przechodzeniem tych substancji do środowiska. W tym celu przygotowano próbki betonowe z częściową zamianą od 0 do 20% cementu na popiół.

Do badań przygotowano próbki betonu zwykłego zgodnie z normą (36). Do przeprowadzenia badań zaprojektowano mieszanki betonowe klasy C20/25 konsystencji gęstoplastycznej S2. We wszystkich próbach zachowany został stały skład uziarnienia kruszywa drobnego, wyselekcjonowanego w analizie sitowej oraz gruboziarnistego, wyselekcjonowanego w kolejnych iteracjach - tablica 2. Skład mieszanki zaprojektowano metodą trzech równań Bukowskiego (37). Do przygotowania próbek betonu wykorzystano kruszywo naturalne o uziarnieniu od 0,125 do 16 mm, cement portlandzki CEM I 42,5 oraz SSA-W (38).

Do przygotowania próbek betonowych wykorzystano popioły lotne ze spalarni osadów ściekowych dla Warszawy (SSA-W). Poniżej zestawiono uzyskane próbki:

- C+SSA-W 0% - próbka kontrolna C20/25 – beton bez dodatku popiołów o klasie C20/25,
- C+SSA-W 5% - beton z zamianą cementu popiołem lotnym w ilości 5% masowych,
- C+SSA-W 10% - beton z zamianą cementu popiołem lotnym w ilości 10% masowych,

sieve analysis, and the coarse aggregate, selected in subsequent iterations, was maintained [Table 2]. The composition of the mixture was designed using the three Bukowski equations (37). Natural aggregate with a grain size of 0.125 to 16 mm, Portland cement CEM I 42.5 and SSA-W (38) were used to prepare concrete samples.

Fly ash from the sewage sludge incineration plant for Warsaw (SSA-W) was used to prepare concrete samples. The samples obtained are summarized below:

- C+SSA-W 0% – control sample C20/25 - concrete without the addition of ashes, class C20/25,
- C+SSA-W 5% – concrete with replacement of cement with fly ash in the amount of 5% by mass,
- C+SSA-W 10% – concrete with replacement of cement with fly ash in the amount of 10% by mass,
- C+SSA-W 15% – concrete with replacement of cement with fly ash in the amount of 15% by mass,
- C+SSA-W 20% – concrete with replacement of cement with fly ash in the amount of 20% by mass.

In individual samples, cement was replaced with fly ash. The maximum amount of fly ash included in the k value for CEM cement met the condition: SSA-W fly ash/cement C \leq 0.33 (by mass). The recipe for the concrete mix per 1 m³ was determined to be consistent with the assumptions of an ordinary concrete mix, using the three-equation method. The proportions of the tested concrete mixture are presented in Table 3. After forming, the samples were hardened by immersion in tap water at a temperature of 18 \pm 2°C (36).

Concrete samples after 28 days of curing were subjected to heavy metal leaching tests. The obtained waste with code 19 03 07 (34) was subjected to additional mechanical shredding. The obtained material was sifted through sieves to obtain a fraction with a grain size of less than 4 mm [Fig. 2d].

Próbka / sample	Masa składników mieszanki betonowej / Mass of concrete mix ingredients, kg·m ⁻³			
	Woda / Water	Kruszywo / Aggregate	Cement	Popiół / Ash [SSA-W]
SSA-W 0%	167.23	1885.18	376.27	0
SSA-W 5%	167.23	1885.18	357.46	18.81
SSA-W 10%	167.23	1885.18	338.64	37.63
SSA-W 15%	167.23	1885.18	319.83	56.44
SSA-W 20%	167.23	1885.18	301.02	75.25

- C+SSA-W 15% - beton z zamianą cementu popiołem lotnym w ilości 15% masowych,
- C+SSA-W 20% - beton z zamianą cementu popiołem lotnym w ilości 20% masowych.

W poszczególnych próbkach cement zastępowano popiołami lotnymi. Maksymalna ilość popiołów lotnych zawarta w wartości k dla cementu CEM spełniała warunek: popiół lotny SSA-W/cement C ≤ 0,33 masowo. Recepturę mieszanki betonowej na 1 m³ ustalono tak, aby była zgodna z założeniami mieszanki betonowej zwykłej, metodą trzech równań. Proporcje badanej mieszanki betonowej przedstawiono w tablicy 3. Po uformowaniu próbki twardniały w wodzie wodociągowej w temperaturze 18 ± 2°C (36).

Próbki betonowe po 28 dniach dojrzewania poddano badaniom wymywania metali ciężkich. Uzyskany odpad o kodzie 19 03 07 (34) poddano dodatkowemu mechanicznemu rozdrobieniu. Uzyskany materiał przesiano przez sита, aby uzyskać frakcję o uziarnieniu mniejszym niż 4 mm [rys. 2d].

2.2. Metody

Analizę wielkości ziaren przeprowadzono przy wykorzystaniu laserowego analizatora cząstek Malvern Mastersizer 3000. Pomiar prowadzono w wodzie demineralizowanej jako medium dyspergującym w obecności sondy ultradźwiękowej w celu rozbitcia większych agregatów badanych próbek. Analizie poddano ziarna o równoważnych rozmiarach średnic od 0,01 do 1000 μm. Objętościowy rozkład wielkości cząstek [PSD z ang. particle size distribution] opisano średnicami charakterystycznymi D10, D50 i D90, które identyfikują 10, 50 i 90 percentyl poniżej danej średnicy cząstek. Średnica D50 definiowana jest jako średni rozmiar cząstek.

Skład fazowy popiołów lotnych określono metodą prozkowej dyfrakcji rentgenowskiej [XRD] na dyfraktometrze rentgenowskim Panalytical X'pertPRO MPD z goniometrem PW 3020. Jako źródło emisji promieniowania rentgenowskiego zastosowano miedzianą lampę Cu [CuKα = 1,54178 Å]. Uzyskane surowe dane opracowano przy wykorzystaniu oprogramowania X'Pert Highscore. Identyfikację faz mineralnych oparto na bazie danych PDF-2 Release 2010, sformalizowanej przez JCPDS-ICDD.

Morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze określono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego FEI SEM Quanta

2.2. Methods

Grain size analysis was performed using a Mastersizer 3000 laser particle analyzer [Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK]. The measurement was carried out in a dispersing liquid [demineralized water] in the presence of an ultrasonic probe to break up larger aggregates of the tested samples. Grains with equivalent diameters ranging from 0.01 to 1000 μm were analyzed. The particle size distribution [PSD] is described by characteristic diameters [D10, D50 and D90], which identify the 10th, 50th and 90th percentiles below a given particle diameter. The D50 diameter is defined as the average particle size.

The mineral composition of fly ash was determined by powder X-ray diffraction [XRD] on a Panalytical X'pertPRO MPD X-ray diffractometer [Panalytical] with a PW 3020 goniometer [Panalytical]. A copper Cu lamp [CuKα = 1.54178 Å] was used as the source of X-ray emission. The obtained raw data was processed using X'Pert Highscore software. The identification of mineral phases was based on the PDF-2 Release 2010 database, formalized by JCPDS-ICDD.

The morphology and chemical composition in the microarea were determined using a SEM Quanta 250 FEG scanning electron microscope [FEI], equipped with a chemical composition analysis system based on the X-ray energy dispersion method – EDS.

The chemical composition of a representative fly ash sample was determined on an Epsilon 3 spectrometer [Panalytical, Almelo, The Netherlands] by energy-dispersive X-ray fluorescence [XRF]. The study was carried out in the measurement range of Na-Am elements on a device equipped with an Rh X sensor - fluorescent lamp [9 W, 50 kV, 1 mA], 4096-channel spectrum analyzer (Panalytical), 6 measurement filters [Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag] and a high resolution semiconductor SDD detector [Be window 50 μm thick] cooled by a Peltier cell.

The content of heavy metals in the ash was determined by optical emission spectrophotometry with inductively coupled plasma on an ICP-AES iCAP 6500 spectrometer [Thermo Scientific, England].

Leaching tests of selected pollutants were performed for fly ash and concrete samples. For this purpose, the samples were dried to constant mass and then leaching tests were carried out according to the modified procedure specified in the standard (39).



Rys. 2. Materiały wykorzystane do badań

a) popiół lotny z Warszawy (SSA-W), b) popiół lotny z Krakowa (SSA-C), c) popiół lotny z Łodzi (SSA-L), d) rozdrobniony beton o uziarnieniu poniżej 4 mm (C+SSA-W 0%)

Fig. 2. Materials used for research

a) fly ash from Warsaw (SSA-W), b) fly ash from Cracow (SSA-C), c) fly ash from Łódź (SSA-L), d) crushed concrete with a grain size of less than 4 mm (C+SSA-W 0%)

250 FEG, wyposażonego w system analizy składu chemicznego oparty na metodzie dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS.

Skład chemiczny reprezentatywnej próbki popiołów lotnych określono na spektrometrze Panalytical Epsilon 3 metodą fluorescencji z dyspersją energii rentgenowskiej [XRF]. Badanie przeprowadzono w zakresie pomiarowym pierwiastków Na-Am na aparacie wyposażonym w czujnik Rh X- lampa [9 W, 50 kV, 1 mA], 4096-kanalowy analizator widma, sześciu filtrów pomiarowych: Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag oraz półprzewodnikowy detektor SDD o wysokiej rozdzielczości [okno Be o grubości 50 μm] chłodzony ogniwnem Peltiera.

Zawartość metali ciężkich w popiele oznaczono metodą optycznej spektrofotometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Dla próbek popiołów lotnych oraz próbek betonowych wykonano badania wymywania wybranych substancji zanieczyszczających. W tym celu próbki wysuszone do stałej masy, a następnie przeprowadzono badania wymywania według zmodyfikowanej metody określonej w normie (39). Zgodnie z normą do wysuszonych próbek dodano wodę o $\text{pH}=6,37$ o stopniu czystości 3 (40), tak aby stosunek wody do suchej masy L/S wynosił $10\text{L}\cdot(\text{kg s.m.})^{-1}$, a następnie wytrząsano przez okres 48h. Modyfikacja metodyki

According to the standard, water [$\text{pH} = 6.37$] with a purity level of 3 (40) was added to the dried samples, so that the water ratio to dry matter (L/S) was $10\text{L}\cdot(\text{kg d.m.})^{-1}$, and then shaken for 48 hours. The modification of the methodology contained in standard (39) consisted of extending the shaking time from 24 to 48 hours and was dictated by the national regulations contained in regulation (6) implementing the provisions of the Directive (5). The resulting liquid after decantation was filtered through a membrane filter with a pore diameter of 0.45 μm .

Heavy metals were determined for the obtained aqueous extracts, i.e. arsenic, barium, cadmium, chromium, copper, mercury, nickel, lead, antimony, selenium, and zinc, by atomic emission spectrophotometry with inductively coupled plasma on the ICP-AES iCAP 6500 spectrometer [Thermo Scientific, England]. The method involves measuring the intensity of the emitted radiation [characteristic for a given element line], which is a measure of the concentration of the determined element in the tested sample. Argon with a purity of 99.9% was used as the carrier gas.

zawartej w normie (39) polegała na wydłużeniu czasu wytrząsania z 24 do 48h i podyktowana była przepisami krajowymi zawartymi w rozporządzeniu (6) wdrażającym zapisy Dyrektywy (5). Uzyskaną ciecz po dekantacji przesączono przez sącdek membranowy o średnicy porów $0,45\ \mu\text{m}$. Dla uzyskanych ekstraktów wodnych wykonano oznaczenia metali ciężkich to jest arsenu, baru, kadmu, chromu, miedzi, rtęci, niklu, ołowiu, antymonu, selenu oraz cynku metodą atomowej spektrofotometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie na spektrometrze ICP-AES Thermo Scientific iCAP 6500. Metoda polega na pomiarze intensywności emitowanego promieniowania charakterystycznego dla danej linii pierwiastka, która jest miarą stężenia oznaczanego pierwiastka w badanej próbce. Jako gaz nośny zastosowano argon o czystości 99,9%.

3. Wyniki

3.1. Skład granulometryczny

Biorąc pod uwagę skumulowany rozkład cząstek, tylko niewielka ich część ma średnicę mniejszą niż $20\ \mu\text{m}$ [rys. 3]. Udział ziaren w tym przedziale wynosi: SSA-W – 15,0%, SSA-C – 19,1%, SSA-L – 10,95%. Są to wartości mniejsze od zwykłego cementu portlandzkiego, w którym 50% cząstek jest mniejsza od $18\ \mu\text{m}$ (41, 42). We wszystkich próbkach popiołu sumaryczna zawartość procentowa frakcji od 20 do $250\ \mu\text{m}$ wynosi około 80%. Średnice charakterystyczne dla badanych próbek wynoszą: SSA-W: D10 – $14,4\ \mu\text{m}$, D50 – $64,4\ \mu\text{m}$, D90 – $189,0\ \mu\text{m}$; dla SSA-C: D10 – $10,0\ \mu\text{m}$, D50 – $54,7\ \mu\text{m}$, D90 – $154,0\ \mu\text{m}$; dla SSA-L: D10 – $19,1\ \mu\text{m}$, D50 – $88,8\ \mu\text{m}$, D90 – $241,0\ \mu\text{m}$. Są to wielkości porównywalne do SSA powstających w innych instalacjach (41).

Porównywalny skład granulometryczny mają również popioły lotne ze współspalania biomasy z węglem kamiennym oraz spalania biomasy w kotłach fluidalnych powstające w krajowych instalacjach (D₁₀ – ok. $2\div 10\ \mu\text{m}$, D₅₀ – ok. $10\div 180\ \mu\text{m}$, D₉₀ – ok. $80\div 300\ \mu\text{m}$) (43). Natomiast wielkość cząstek dla popiołu lotnego z elektrowni Luohuang zlokalizowanej w południowo-zachodnich Chinach, kształtuje się następująco: D₁₀ – $6,1\ \mu\text{m}$, D₅₀ – $50,7\ \mu\text{m}$, D₉₀ – $178,38\ \mu\text{m}$ (44).

Na fotografii ze skaningowego mikroskopu elektronowego przy powiększeniu 500x można zauważyć, że ziarna SSA mają nieregularny, podłużny kształt i zróżnicowaną wielkość [rys. 4].

Przy powiększeniu 8000x [rys. 5-7] widać, że większość ziaren ma raczej małą powierzchnię właściwą. Wykorzystywane popioły lotne SSA w oparciu o przedstawiony skład ziarnowy mają mniejszą zawartość cząstek o rozmiarach mniejszych od $20\ \mu\text{m}$ w stosunku do cementu portlandzkiego. Większa mialkość popiołu i bardziej rozwinięta i porowata mikrostruktura powinna wpływać na wzrost powierzchni właściwej. Literatura podaje, że wraz ze wzrostem stopnia rozdrobnienia [wzrostem powierzchni właściwej Blaine'a] popiołu lotnego, wzrasta wytrzymałość betonów na ściskanie i rozciąganie (45). Większa zawartość ziaren drobnych w popiołach powoduje poprawę właściwości reologicznych zaczynów cementowych z ich udziałem. Wg (46) poprawa właściwości

3. Results

3.1. Particle size distribution

Taking into account the cumulative distribution of particles, only a small part of them has a diameter of less than $20\ \mu\text{m}$ [Fig. 3]. The share of grains in this range is: SSA-W – 15.0%, SSA-C – 19.1%, SSA-L – 10.95%. These values are lower than ordinary Portland cement [OPC], where up to 50.4% of particles are smaller than $18\ \mu\text{m}$ (41, 42). In all ash samples, the total percentage of the fraction from 20 to $250\ \mu\text{m}$ is approximately 80%. The diameters characteristic of the tested samples are: SSA-W [D10 – $14.4\ \mu\text{m}$, D50 – $64.4\ \mu\text{m}$, D90 – $189.0\ \mu\text{m}$]; SSA-C [D10 – $10.0\ \mu\text{m}$, D50 – $54.7\ \mu\text{m}$, D90 – $154.0\ \mu\text{m}$]; SSA-L [D10 – $19.1\ \mu\text{m}$, D50 – $88.8\ \mu\text{m}$, D90 – $241.0\ \mu\text{m}$]. These values are comparable to SSA generated in other installations (41).

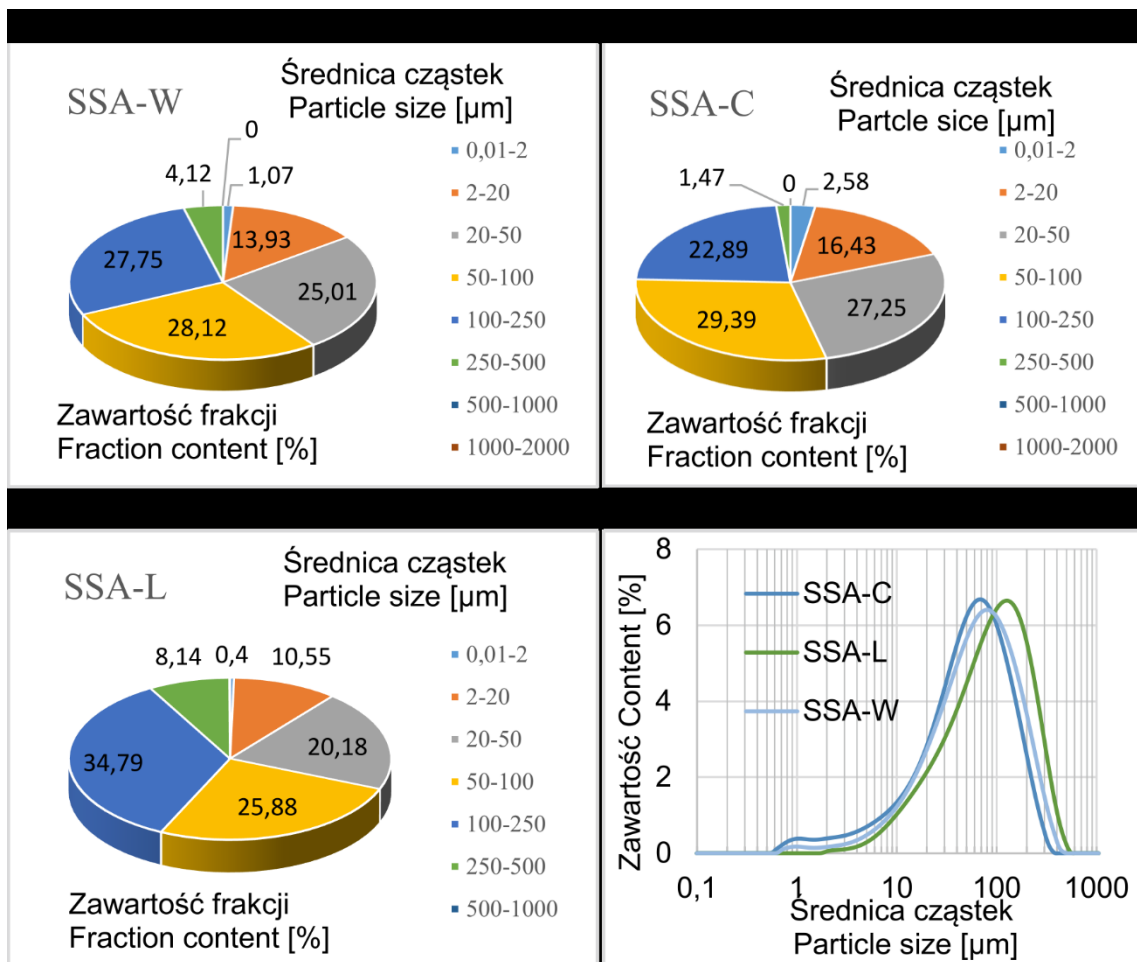
Fly ash from co-combustion of biomass with hard coal and combustion of biomass in fluidized bed boilers generated in domestic installations is also characterized by a comparable granulometric composition (D10 – approx. $2\div 10\ \mu\text{m}$, D50 – approx. $10\div 180\ \mu\text{m}$, D90 – approx. $80\div 300\ \mu\text{m}$) (43). However, the particle size of fly ash from the Luohuang power plant located in southwestern China is as follows: D10 – $6.1\ \mu\text{m}$, D50 – $50.7\ \mu\text{m}$, D90 – $178.38\ \mu\text{m}$ (44).

In the scanning electron microscope (SEM) micrograph at 500x magnification, it can be seen that the SSA grains have an irregular elongated shape and various sizes [Fig. 4].

At 8000x magnification [Fig. 5-7] it can be seen that most of the grains are characterized by a rather small Blaine specific surface area. The SSA used, based on the presented grain composition, is characterized by a lower content of particles with granulation of up to $20\ \mu\text{m}$ compared to Portland cement. Greater ash fineness and a more developed and porous structure should increase Blaine's specific surface area. The literature states that as the degree of fineness increases [increase in specific Blaine surface area] of fly ash, the compressive and tensile strength of concrete increases (45). A higher content of fine grains in ashes improves the rheological properties of cement pastes containing them. According to (46), the improvement of rheological properties in such slurries is related to better packing of particles and lowering the amount of water filling the voids between the grains, while reducing retention water and increasing the amount of free water associated with the fluidity of cement pastes. The granulometric tests performed on the ashes may indicate a deterioration in the properties of the concrete obtained with their participation in comparison to concrete made based on Portland cement.

3.2. Chemical composition

Chemical micro-range analyses [SEM-EDS] were performed in areas with a highly developed surface [area 1 in Fig. 5-7] and areas with a more regular surface [area 2 in Fig. 5-7]. Table 4 presents the results of testing the chemical composition of ashes using the XRF method. The chemical composition and losses on ignition of the tested fly ashes from the three analyzed locations



Rys. 3. Skład granulometryczny popiołów

a) popiół lotny z Warszawy - SSA-W, b) popiół lotny z Krakowa - SSA-C, c) popiół lotny z Łodzi - SSA-L, d) krzywa rozkładu wielkości cząstek

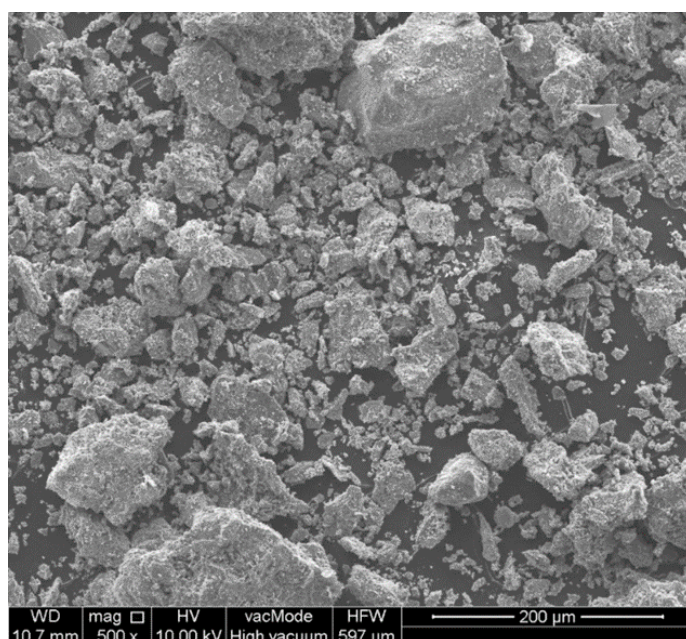
Fig. 3. Particle size composition of ashes

a) fly ash from Warsaw - SSA-W, b) fly ash from Cracow - SSA-C, c) fly ash from Łódź - SSA-L, d) particle size distribution curve

reologicznych w takich zaczynach związana jest z lepszym upakowaniem cząstek i zmniejszeniem ilości wody wypełniającej pustki pomiędzy ziarnami, zmniejszając jednocześnie wodę retencyjną i zwiększając ilość wody wolnej związanej z płynnością zaczynów cementowych. Wykonane badania granulometryczne popiołów mogą wskazywać na pogorszenie właściwości uzyskanego betonu z ich udziałem w stosunku do betonu wykonanego na bazie cementu portlandzkiego.

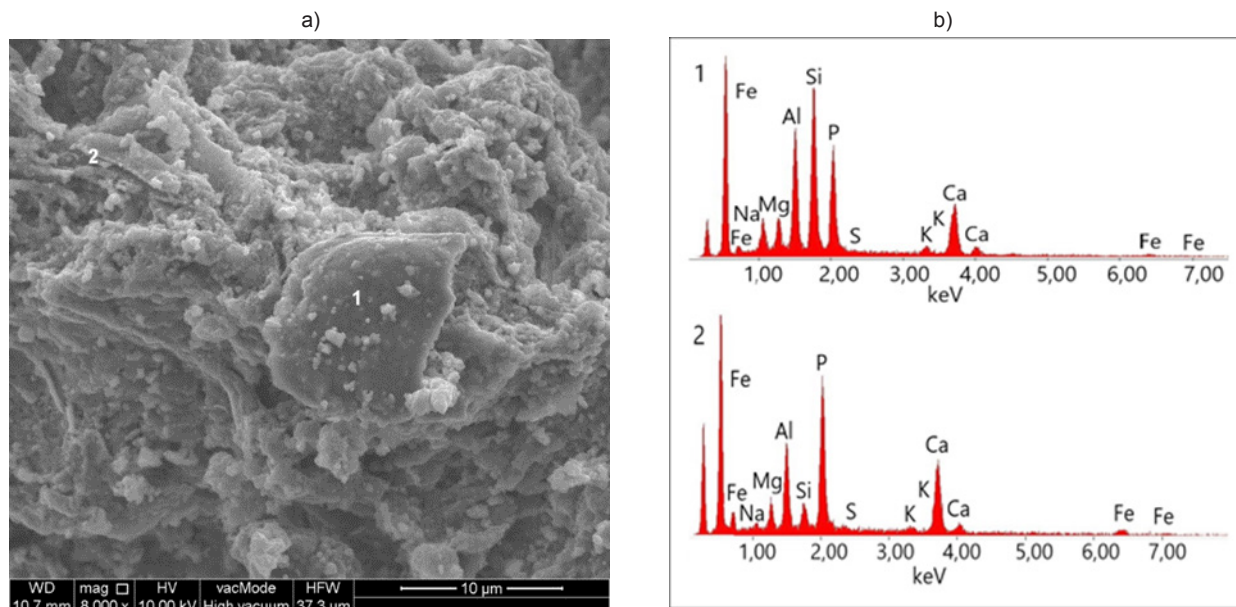
3.2. Skład chemiczny

Chemiczne analizy punktowe EDS wykonano w obrębie mikroobszarów o silnie rozwiniętej powierzchni - obszar 1, rys. 5-7 oraz obszarów o powierzchni bardziej regularnej - obszar 2 na rys. 5-7. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań składu chemicznego popiołów przy wykorzystaniu metody XRF. Skład chemiczny oraz straty przy prażeniu badanych popiołów lotnych z trzech analizowanych lokalizacji zestawiono ze składem popiołów lotnych (FAS) i (FAC), cementem portlandzkim (OPC) oraz porównano z wymaganiami normy (30). Przeciętnie w porównaniu do FAC i FAS, popioły SSA charakteryzują się wyższą zawartością tlenków żelaza, przy niższej zawartości tlenków krzemu i glinu [tab. 4]. Wysoka zawar-



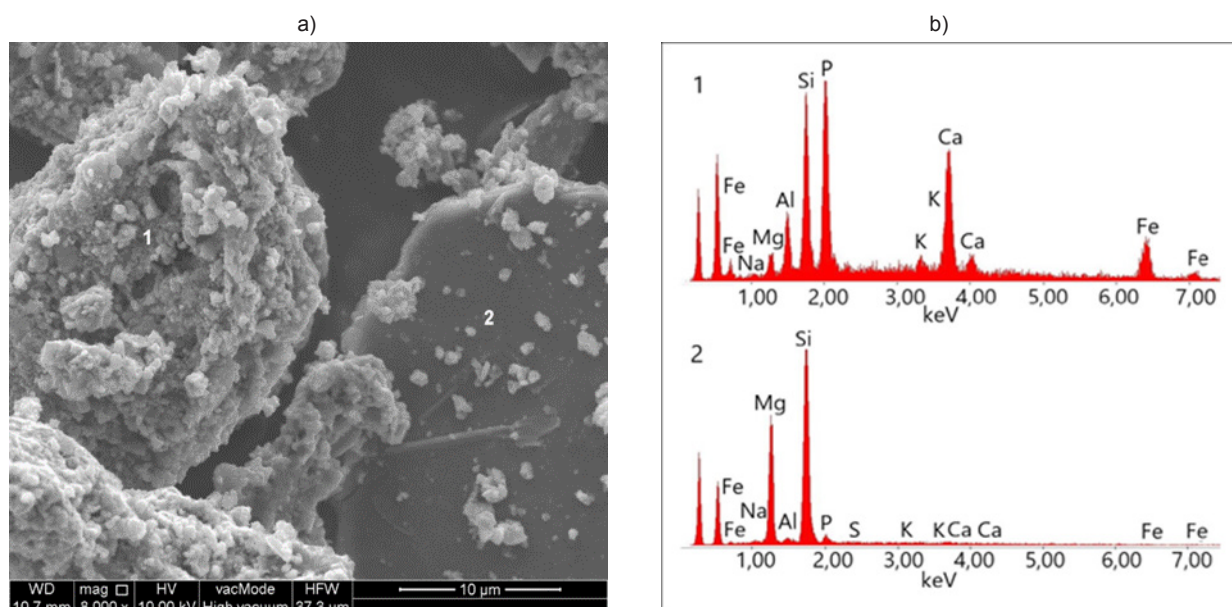
Rys. 4. Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego, powiększenie 500x [SSA-W]

Fig. 4. Scanning electron microscope image, 500x magnification [SSA-W]



Rys. 5. (a) Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego dla próbki SSA-W, powiększenie 8000x; (b) analiza spektrometrem rentgenowym EDS składu chemicznego

Fig. 5. (a) Scanning electron microscope image of the SSA-W sample, magnification 8000x; (b) EDS X-ray spectrometer analysis of the chemical composition

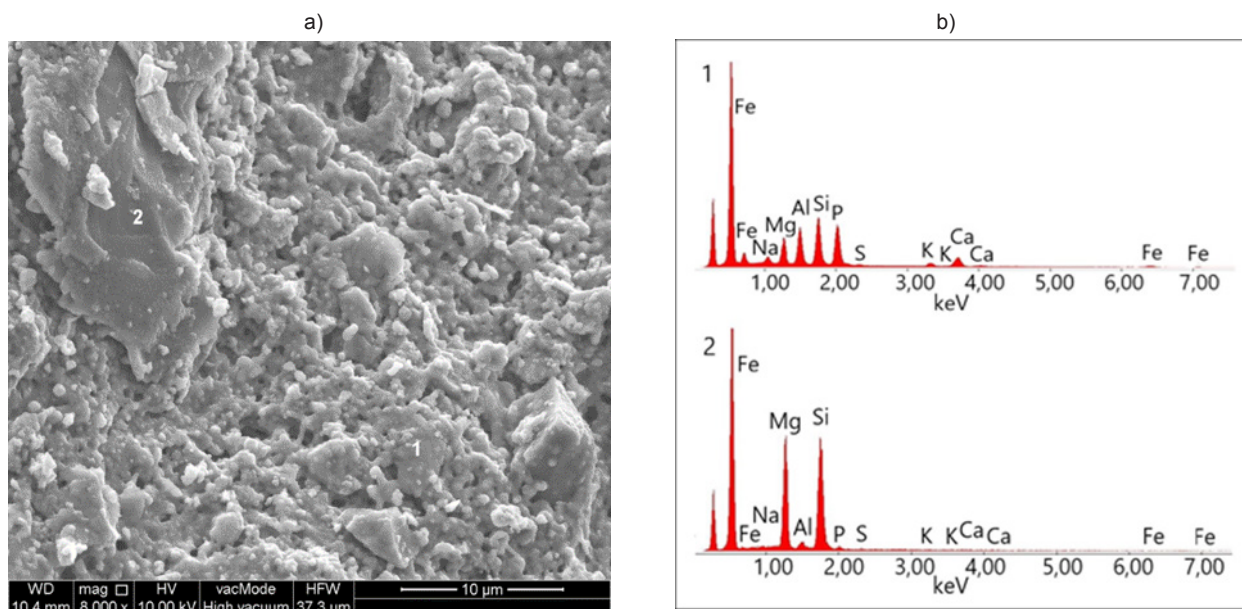


Rys. 6. (a) Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego dla próbki SSA-C, powiększenie 8000x; (b) analiza spektrometrem rentgenowym EDS składu chemicznego

Fig. 6. (a) Scanning electron microscope image of sample SSA-C, 8000x magnification; (b) EDS X-ray spectrometer analysis of the chemical composition

tość tlenków żelaza w SSA wynika z obecności żelaza w wodzie. Występowanie wysokich stężeń żelaza w wodzie jest zjawiskiem naturalnym. Usuwanie nadmiaru żelaza z wody jest typowym procesem stosowanym w systemach uzdatniania wody. Sole żelaza lub aluminium są również często wykorzystywane w technologii oczyszczania ścieków do chemicznego strącania fosforu. Wysoka zawartość tlenków żelaza jest przyczyną charakterystycznej czerwonej barwy SSA. Pomimo wyższych stężeń tlenków żelaza, całkowita zawartość SiO_2 , Fe_2O_3 i Al_2O_3 dla badanych popiołów z trzech instalacji jest niższa niż w FAC i FAS oraz nie spełnia wymagań normy (30). Zgodnie z tymi wymaganiami całkowita

were compared with the composition of fly ash [FAS] and [FAC], Portland cement [OPC] and compared with the requirements of the standard (30). On average, compared to FAC and FAS, SSA ashes are characterized by a higher content of iron oxides, with a lower content of silicon and aluminum oxides [Tab. 4]. The high content of iron oxides in SSA is due to the presence of iron in the water. The occurrence of high iron concentrations in water is a natural phenomenon. Removing excess iron from water is a typical process used in water treatment systems. Iron or aluminum salts are also often used in wastewater treatment technology to chemically precipitate phosphorus. The high content of iron oxides is



Rys. 7. (a) Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM] dla próbki SSA-L, powiększenie 8000x; (b) analiza spektrometrem rentgenowskim EDS składu chemicznego

Fig. 7. (a) Scanning electron microscope image of the SSA-L sample, 8000x magnification; (b) EDS X-ray spectrometer analysis of the chemical composition

zawartość nie powinna spaść poniżej 70% masy łącznie z zawartością reaktywnego SiO_2 powyżej 25% wagowo. Krzemionka jest niezbędna do powstawania fazy C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia. Niższa zawartość krzemionki w SSA może wpływać na trwałość i wytrzymałość betonu (41). Wg normy (30) reaktywny CaO nie powinien przekraczać 10% m/m. Jeśli całkowita zawartość CaO nie przekraczałaby 10% m/m, wymaganie dotyczące reaktywnego CaO można by uznać za spełnione. W badaniach oznaczono jedynie zawartość całkowitego CaO, gdzie dla badanych SSA przekracza 10% m/m. Tlenek wapnia pełni ważną funkcję podczas procesu hydratacji cementu, głównie dlatego, że wpływa na powstawanie krzemianów wapnia i glinianów w strukturze betonu. Wysokie zawartości tlenków wapnia i magnezu w popiołach lotnych mogą wynikać z dość częstego stosowania wapna do higienizacji osadów ściekowych. SSA charakteryzują się wysoką zawartością pięciotlenku fosforu (P_2O_5). Jest to sytuacja typowa, gdyż związki fosforu są usuwane ze ścieków i są kumulowane w biomase osadu czynnego podczas biologicznego oczyszczania ścieków lub w razie potrzeby strącane chemicznie. Jony fosforanowe utrudniają proces hydratacji cementu, wydłużając początek jego wiązania. Jony te reagują z jonami wapnia, powodując, że na powierzchni ziaren cementu wytrąca się drobnoziarnisty, trudno rozpuszczalny fosforan wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, który zakłóca szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów, które są produktami hydratacji klinkieru portlandzkiego (47, 41).

Zawartość siarczanów (SO_3) w OPC i FAC jest nieznacznie wyższa niż w SSA. Siarczany zawarte w OPC kontrolują hydratację C3A, ale całkowita ich ilość nie powinna być zbyt wysoka, aby uniknąć niepożądanego pęcznienia (we wczesnym i późnym wieku) betonu. Według (48) siarczany powinny być dobrze rozpuszczalne; w przeciwnym razie późne rozpuszczenie mogłoby doprowadzić do powstania opóźnionego ettringitu. Strata przy prażeniu (LOI) jest

the reason for the characteristic red color of SSA. Despite higher concentrations of iron oxides, the total content of SiO_2 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 for the tested ashes from the three installations is lower than in FAC and FAS and does not meet the requirements of the standard (30). According to these requirements, the total content should not fall below 70% by mass, including the content of reactive SiO_2 above 25% by mass. Silica is necessary for the formation of the C-S-H phase – hydrated calcium silicates. The lower silica content in SSA may affect the durability and strength of concrete (41). According to standard (30), reactive CaO should not exceed 10% m/m. If the total CaO content did not exceed 10% m/m, the requirement for reactive CaO could be considered met. The tests only determined the content of total CaO, where for the tested SSA exceeded 10% m/m. Calcium oxide plays an important role during the cement hydration process, mainly because it influences the formation of calcium silicates and aluminates in the concrete structure. High contents of calcium and magnesium oxides in fly ash may result from the frequent use of lime for the higienization of sewage sludge. SSA is characterized by a high content of phosphorus pentoxide (P_2O_5). This is a typical situation because phosphorus compounds are removed from wastewater and are accumulated in the biomass of activated sludge during biological wastewater treatment or, if necessary, chemically precipitated. Phosphate ions hinder the cement hydration process, prolonging the beginning of its setting. These ions react with calcium ions, causing fine-grained, sparingly soluble calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ to precipitate on the surface of cement grains, which interferes with the rate of nucleation and growth of crystals, which are products of hydration of Portland clinker (47, 41).

The sulfate (SO_3) content in OPC and FAC is slightly higher than in SSA. The sulphates contained in OPC control the hydration of C3A, but the total amount should not be too high to avoid unde-

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY SSA [% WAG.] OKREŚLONY METODĄ XRF

CHEMICAL COMPOSITION OF THE SSA [BY % MASS] DETERMINED BY XRF

Parametr Parameter	OPC 42.5R (40)	FAS	FAC	SSA-W	SSA-C	SSA-L	Wartość wg. normy / Value according to norm (30)
SiO ₂	21.2	49.3	42.8	23.76	32.21	20.93	min. 25% mass
Fe ₂ O ₃	2.2	5.2	4.4	8.99	19.25	9.69	-
Al ₂ O ₃	5.0	27.8	20.5	13.39	6.25	5.15	-
Suma	28.4	82.32	67.7	46.15	57.72	35.77	min. 70% mass
CaO	64.1	2.0	22.5	18.64	11.9	21.98	max. 10% mass
MgO	2.5	1.6	0.9	3.1	3.14	4.89	max. 4.0% mass
TiO ₂	-	2.1	1.3	1.1	1.2	2.27	-
Na ₂ O	-	0.6	0.1	0.77	0.8	0.77	-
K ₂ O	0.92	0.2	0.2	1.64	2.11	2.43	-
Na ₂ O _{eq}	-	0.74	0.24	1.85	2.19	2.37	max. 5% mass
P ₂ O ₅	-	0.5	0.2	23.09	18.91	27.11	max. 100 mg·kg ⁻¹ *
SO ₃	3.0	0.4	4.3	2.57	1.82	2.00	max. 3,0%
Chlorki / chlorides	0.03	-	-	-	-	-	max. 0,1% mass
LOI	3.1	8.3	2.1	2.61	2.02	1.97	Cat. A 0-5%; B 2-7%; C 4-9%

* dotyczy rozpuszczalnych fosforanów / applies to soluble phosphates

bardzo niska i wynika z wysokich temperatur stosowanych w procesie spalania osadów ściekowych, które nie mogą być niższe niż 850°C przy zawartości związków chloroorganicznych do 1% i nie niższe od 1050°C przy zawartości tych związków powyżej 1% (5, 6). LOI klasyfikuje badane SSA w kat. A wg normy (30).

Badacze często podkreślają, że zawartość metali ciężkich jest czynnikiem, który ogranicza wykorzystanie SSA do produkcji materiałów budowlanych (12, 49). Norma (30) nie precyzuje bezpośrednich wymagań dotyczących maksymalnych zawartości metali ciężkich

sirable swelling (early and late age) of the concrete. According to (48), sulfates should be highly soluble, otherwise, late dissolution could lead to the formation of delayed ettringite. Loss on ignition (LOI) is very low and results from the high temperatures used in the sewage sludge combustion process, which cannot be lower than 850°C with the content of organochlorine compounds up to 1% and not lower than 1050°C when the content of these compounds exceeds 1% (5, 6). LOI classifies the tested SSAs in category A according to the standard (30).

Tablica 5 / Table 5

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W PRÓBCE POPIOŁÓW LOTNYCH W mg·(kg s.m.)⁻¹CONTENT OF HEAVY METALS IN THE FLY ASH SAMPLE IN mg·(kg d.m.)⁻¹

Metal	SSA-W	SSA-C	SSA-L	Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych / Permissible content of heavy metals in municipal sewage sludge used (50).			Dopuszczalna zawartość w nawozach Permissible content in fertilizers (53).
				w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne in agriculture and for land recultivation for agricultural purposes	do rekultywacji na cele nierolne for recultivation for non-agricultural purposes	do dostosowania gruntu do określonych potrzeb wynikających z planu gospodarki odpadami / to adapt the land to specific needs arising from the waste management plan	
Chrom / Chrome	92.3±13.8	412±62	>1000	500.0	1000	2500	100.0
Ołów / Lead	56.8±5.7	107±11	87.9±8.8	750.0	1000	2500	140.0
Kadm / Cadmium	5.95±0.60	3.93±0.39	17.1±1.7	20.0	25	50.0	5.0
Miedź / Copper	685±68	598±60	913±91	1000.0	1200	2000	n.n.
Nikiel / Nickel	63.0±6.3	126±13	257±26	300.0	400	500	60.0
Rtęć / Mercury	<0.05	0.09±0.02	0.15±0.03	16.0	20	25	2.0
Cynk / Zinc	2250±338	3159±474	3604±541	2500.0	3500	5000	n.n.

w popiołach lotnych wykorzystywanych do produkcji betonu. Stwierdza tylko, że popiół lotny powinien spełniać inne wymagania dotyczące stosowania substancji niebezpiecznych w wyrobach objętych zakresem niniejszej normy, np. ustawodawstwo europejskie i krajowe, przepisy i postanowienia administracyjne. Brak jest bezpośrednich przepisów, które regulują zawartość metali ciężkich w popiołach lotnych z termicznego przekształcania osadów ściekowych wykorzystywanych do produkcji materiałów budowlanych lub do innych zastosowań. W związku z tym oznaczone zawartości metali ciężkich w badanych popiołach lotnych zestawiono z wymaganiami stawianymi osadom ściekowym stosowanym na gruntach (50) oraz stawiane nawozom oraz środkom wspomagającym uprawę roślin (51, 52).

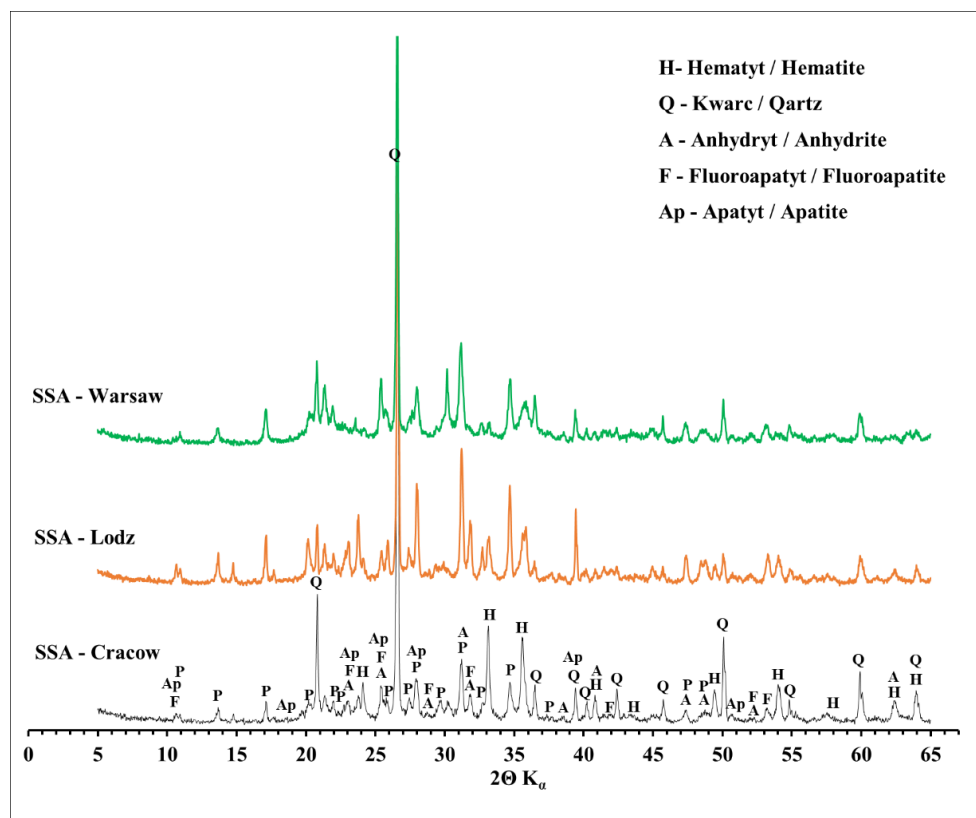
Zawartość metali ciężkich w SSA-W spełnia wymagania stawiane osadom ściekowym stosowanym w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne, dla SSA-C ze względu na wysoką zawartość cynku spełnione są wymagania dla osadów ściekowych stosowanych do rekultywacji gruntów na cele nierolnicze [tab. 5]. SSA-L ze względu na dużą zawartość chromu oraz cynku spełniają wymagania stawiane osadom ściekowym wykorzystywanym przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami (50, 51). Ze względu na zbyt duże zawartości niklu w popiołach lotnych ze wszystkich badanych lokalizacji: SSA-W, SSA-C, SSA-L oraz chromu w przypadku SSA-C i SSA-L oraz kadmu dla SSA-W i SSA-L, popioły lotne nie spełniają wymagań stawianych nawozom oraz środkom wspomagającym uprawę roślin (52, 53). W związku z tym pomimo dużych zawartości substancji biogennych, szczególnie fosforu oraz makroelementów w postaci związków wapnia i magnezu nie mogą być one stosowane jako substancje nawozowe.

3.3. Skład fazowy

Skład fazowy badanych popiołów określony metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przedstawia rys. 8. Skład fazowy analizowanych popiołów lotnych jest podobny. Dominuje w nich kwarc oraz tlenki żelaza reprezentowane przez hematyt - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Występuje anhydryt, czyli bezwodny siarczan wapnia. Skład mineralny jest uzupełniany przez fosforany występujące w formie apatytu i fluoroapatytu.

3.4. Uwalnianie substancji niebezpiecznych

Z punktu widzenia oddziaływania SSA na środowisko istotna jest mobilność zawartych w nich metali ciężkich. Mobilność ta zależy



Rys. 8. Dyfraktogramy popiołów

Fig. 8. XRD pattern of ashes

Researchers often emphasize that the content of heavy metals is a factor that limits the use of SSA for the production of building materials (12, 49). The standard (30) does not specify direct requirements for the maximum content of heavy metals in fly ash used for the production of concrete. It only states that fly ash should meet other requirements for the use of hazardous substances in products covered by this standard, e.g. European and national legislation, regulations, and administrative provisions. There are no direct regulations that regulate the content of heavy metals in fly ash from the thermal treatment of sewage sludge used for the production of construction materials or other applications. Therefore, the determined contents of heavy metals in the tested fly ashes were compared with the requirements for sewage sludge used on land (50) and for fertilizers and agents supporting plant cultivation (51, 52).

The content of heavy metals in SSA-W meets the requirements for sewage sludge used in agriculture and for land reclamation for agricultural purposes, and SSA-C, due to the high zinc content, the requirements for sewage sludge used for land recultivation for non-agricultural purposes are met [Table 5]. Due to the high content of chromium and zinc, SSA-L meets the requirements for sewage sludge used in adapting land to specific needs resulting from waste management plans (50, 51). Due to too high contents of nickel in fly ashes from all tested locations (SSA-W, SSA-C, SSA-L) and chromium (SSA-C, SSA-L) and cadmium (SSA-W, SSA-L), the ashes volatiles do not meet the requirements for fertilizers and agents supporting plant cultivation (52, 53). Therefore, despite the high content of biogenic substances (especially phosphorus) and

Tablica 6 / Table 6

STĘŻENIE METALI CIĘŻKICH W ELUACIE Z SSA W mg·l⁻¹THE CONCENTRATION OF HEAVY METALS IN THE SSA ELUATE IN mg·l⁻¹

Metal	Metodyka / Methodology	SSA-W		SSA-C		SSA-L	
		Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average
Arsen / Arsenic	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.01	-	< 0.01	-	< 0.01	-
Bar / Barium	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	0.129 – 0.150	0.139	0.365 – 0.395	0.381	0.125 – 0.140	0.132
Kadm / Cadmium	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.002	-	< 0.002	-	< 0.002	-
Chrom / Chrome	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.010	-	< 0.010	-	< 0.010	-
Miedź / Copper	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	0.024 – 0.029	0.026	0.016 – 0.033	0.024	0.018 – 0.027	0.022
Nikiel / Nickel	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.005	-	< 0.005	-	< 0.005	-
Ołów / Lead	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.003	-	< 0.003	-	< 0.003	-
Antymon / Antimony	PN-EN 12457-2:2006; KJ-I-5.4-170	<0.002	-	<0.002+0.028	-	<0.002	-
Selen / Selenium	PN-EN 12457-2:2006; KJ-I-5.4-170	< 0.010	-	< 0.010	-	< 0.010	-
Cynk / Zinc	PN-EN 12457-2:2006; PN-EN ISO 11885:2009; KJ-I-5.4-174	< 0.030	-	< 0.030	-	< 0.030	-

Tablica 7 / Table 7

STĘŻENIE METALI CIĘŻKICH W ELUACIE Z PRÓBEK BETONOWYCH O RÓŻNEJ ZAWARTOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH W mg·l⁻¹THE CONCENTRATION OF HEAVY METALS IN THE ELUATE FROM CONCRETE SAMPLES WITH DIFFERENT FLY ASH CONTENT IN mg·l⁻¹

Metal	C+SSA-W 0%		C+SSA-W 5%		C+SSA-W 10%		C+SSA-W 15%		C+SSA-W 20%	
	Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average	Zakres zm. / Range	Średnia / Average
Arsen / Arsenic	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Bar / Barium	0.375 – 0.417	0.396	0.446 – 0.458	0.452	0.525 – 0.533	0.53	0.58 – 0.635	0.61	0.552 – 0.625	0.589
Kadm / Cadmium	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Chrom / Chrome	0.052 – 0.061	0.056	0.059 – 0.06	0.06	0.039 – 0.047	0.042	0.034 – 0.037	0.036	0.035 – 0.042	0.038
Miedź / Copper	0.038 – 0.046	0.042	0.031 – 0.043	0.037	0.034 – 0.039	0.037	0.029 – 0.032	0.03	0.031 – 0.037	0.033
Rtęć / Mercury	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
Nikiel / Nickel	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
Ołów / Lead	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Antymon / Antimony	<0.002+0.028	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Selen / Selenium	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Cynk / Zinc	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030

od odczynu środowiska. pH eluatu było wyższe od pH wody wykorzystywanej do badań wymywania i wynosiło od 10,07 dla próbek z największą zawartością popiołu do 12,05 dla próbek bez udziału popiołu. Natomiast wartość pH wody po 28 dniach dojrzewania wahała się w zakresie 7,94–8,77. Stężenia metali ciężkich w eluacie z popiołów lotnych dla trzech analizowanych spalarni były niskie. Dla większości metali kształtowały się poniżej zakresu oznaczalności. Jedynie zawartości baru i miedzi pozwalały na oznaczenie stężeń w eluacie [tab. 6].

macroelements in the form of calcium and magnesium compounds, they cannot be used as fertilizers.

3.3. Phase composition

The mineral composition of the tested ashes determined by X-ray diffraction (XRD) is shown in Fig. 8. The mineral composition of the analyzed fly ashes is similar. They are dominated by quartz and iron oxides represented by hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). There is an-

Tablica 8 / Table 8

PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W ELUACIE DO WARTOŚCI DOPUSZCZALNYCH W OCZYSZCZONYCH ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH ODPROWADZANYCH DO WÓD LUB DO ZIEMI W mg·l⁻¹

COMPARISON OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN THE ELUATE TO THE PERMISSIBLE VALUES IN TREATED INDUSTRIAL SEWAGE DISCHARGED INTO WATER OR LAND IN mg·l⁻¹

Metal	Wartości oznaczone w eluacie / Values marked in the eluate				Wartości dopuszczalne / Acceptable values (53)		Rodzaj ścieków przemysłowych / Type of industrial wastewater
	SSA-W	Lista I / List I	Lista II / List II	C+SSA-W 20%			
		SSA-C	SSA-L				
Kadm / Cadmium	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.05	Nie dotyczy / Not applicable	Przemysł ciepłowniczy / Heating industry
					0.07		Przemysł ceramiczny / Ceramic industry
					0.1		Przemysł szklarski / Glass industry
					0.4		Inne / Other
Chrom / Chrome	<0.010	<0.010	<0.010	0.038	Nie dotyczy / Not applicable	1	Przemysł garbarski / Tanning industry
					0.5	Inne / Other	
Miedź / Copper	0.026	0.024	0.022	0.033	Nie dotyczy / Not applicable	0.1	Przemysł ceramiczny / Ceramic industry
						0.5	Inne / Other
Nikiel / Nickel	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	Nie dotyczy / Not applicable	0.1	Przemysł ceramiczny / Ceramic industry
						0.5	Inne / Other
Ołów / Lead	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	Nie dotyczy / Not applicable	0.1	Przemysł ciepłowniczy / Heating industry
						0.5	Inne / Other
Cynk / Zinc	<0.003	<0.003	<0.003	<0.03	Nie dotyczy / Not applicable	2	Dla wszystkich / For everyone
Arsen / Arsenic	<0.010	<0.010	<0.010	<0.01	Nie dotyczy / Not applicable	0.3	Przemysł szklarski / Glass industry
						0.1	Inne / Other
Bar / Barium	0.139	0.381	0.132	0.589	Nie dotyczy / Not applicable	Nie dotyczy / Not applicable	
Antymon / Antimony	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	Nie dotyczy / Not applicable	0.3	Dla wszystkich / For everyone
Selen / Selenium	<0.010	<0.010	<0.010	<0.01	Nie dotyczy / Not applicable	1	Dla wszystkich / For everyone

Wykorzystanie SSA jako częściowego zamiennika cementu przy produkcji betonów zwykłych wiąże się z reakcjami chemicznymi związanymi z tężeniem zaczynu cementowego oraz oddziaływaniem na popioły środowiska zasadowego. W tabeli 7 zestawiono stężenia metali ciężkich w eluacie z popiołu lotnego ze spalarni osadów ściekowych dla Warszawy SSA-W oraz próbek betonowych z częściową zamianą cementu na popiół w ilości do 20%. Wyniki badań wskazują na niskie stężenia metali ciężkich w eluacie z pobranych próbek. Są one zbliżone do stężeń uzyskiwanych dla samego popiołu. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy wzrostem udziału popiołu lotnego w próbkach betonowych, a stężeniem metali ciężkich w eluacie.

hydrite, i.e. anhydrous calcium sulfate. The mineral composition is supplemented by phosphates in the form of apatite and fluorapatite.

3.4. Release of hazardous substances

From the point of view of the impact of SSA on the environment, the mobility of the heavy metals contained in them is important. This mobility depends on the reaction of the environment. The pH of the eluate was higher than the pH of the water used for leaching tests and ranged from 10.07 for samples with the highest ash content to 12.05 for samples without ash. However, the pH value of water after 28 days of maturation ranged from 7.94 to 8.77. The concentrations of heavy metals in the fly ash eluate for

Tablica 9 / Table 9

PORÓWNANIE WARTOŚCI WYMYWANIA METALI CIĘŻKICH Z POPIOŁÓW I Z PRÓBEK BETONU (C+SSA-W 20%) Z WARTOŚCIAMI UZNAJĄCYMI JE ZA NADAJĄCE SIĘ DO SKŁADOWANIA NA SKŁADOWISKACH DANEGO TYPU W $\text{mg} \cdot (\text{kg s.m.})^{-1}$

COMPARISON OF THE LEACHING VALUES OF HEAVY METALS FROM ASHES AND CONCRETE SAMPLES (C+SSA-W 20%) WITH THE VALUES CONSIDERING THEM SUITABLE FOR STORAGE IN LANDFILLS OF A GIVEN TYPE IN $\text{mg} \cdot (\text{kg d.m.})^{-1}$

Metal	SSA-W	SSA-C	SSA-L	C+SSA-W 20%	Dopuszczalne graniczne wartości wymywania / Permissible leaching limits for landfills (55, 56).		
					obojętnych indifferent	innych niż obojętnych i niebezpiecznych other than indifferent and dangerous	niebezpiecznych dangerous
Kadm / Cadmium	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	1	5
Chrom / Chrome	0.18	<0.10	<0.10	0.38	0.5	10	70
Miedź / Copper	0.26	0.24	0.22	0.33	2	50	100
Nikiel / Nickel	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.4	10	40
Ołów / Lead	0.06	<0.03	<0.03	<0.03	0.5	10	50
Cynk / Zinc	<0.03	<0.03	<0.03	<0.3	4	50	200
Arsen / Arsenic	<0.10	<0.10	<0.10	<0.1	0.5	2	25
Bar / Barium	1.39	3.81	1.32	5.89	20	100	300
Antymon / Antimony	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.06	0.7	5
Selen / Selenium	<0.10	<0.10	<0.10	<0.1	0.1	0.5	7

Jak już wcześniej wspomniano, brakuje szczegółowych przepisów prawnych, które by określały zasady wykorzystania substancji odpadowych do produkcji materiałów budowlanych. Rozporządzenie w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu (6) podaje, że odpady powstałe w procesie spalania poddaje się odzyskowi, a w przypadku braku takiej możliwości unieszkodliwia się je ze szczególnym uwzględnieniem frakcji metali ciężkich. Dopuszcza się wykorzystanie takich odpadów do sporządzania mieszanek betonowych na potrzeby budownictwa z wyłączeniem budynków przeznaczonych do stałego przebywania ludzi lub zwierząt oraz do produkcji lub magazynowania żywności pod warunkiem, że łączne stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych z próbek betonowych nie przekroczy $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Rozporządzenie to jest nieprecyzyjne, gdyż nie przedstawia wykazu metali ciężkich, które powinny być brane pod uwagę do oceny wymywalności. Łączna zawartość badanych metali ciężkich w popiołach lotnych (tab. 5), a przede wszystkim ich stężenie w wyciągach wodnych z badanych popiołów lotnych oraz próbek betonowych z ich udziałem jest znacząco niższe od wartości granicznej podanej w rozporządzeniu (6), jak pokazano w tablicach 6 i 7.

Ze względu na brak unormowań związanych z uwalnianiem substancji niebezpiecznych do środowiska z materiałów budowlanych, maksymalne stężenia metali ciężkich w eluacie z badanych popiołów lotnych zestawiono z dopuszczalnymi stężeniami dla oczyszczonych ścieków przemysłowych odprowadzanych do środowiska powodujących zanieczyszczenie wód, które powinno być eliminowane [Lista I] oraz które powinno być ograniczane [Lista II] (54). Stężenia metali ciężkich w eluacie z badanych popiołów lotnych oraz w próbkach betonu C+SSA-W 20% w większości przypadków są poniżej granicy oznaczalności. Dla wszystkich oznaczanych metali ciężkich stężenia w eluacie są niższe od

the three analyzed incinerators were low. For most metals, they were below the quantification range. Only the barium and copper contents allowed for the determination of concentrations in the eluate [Table 6].

The use of SSA as a partial substitute for cement in the production of ordinary concrete is associated with chemical reactions related to the concentration of the cement paste and the impact of an alkaline environment on the ashes. Table 7 lists the concentrations of heavy metals in fly ash eluate from sewage sludge incineration plants in Warsaw (SSA-W) and concrete samples with partial replacement of cement with ash (up to 20%). The test results indicate low concentrations of heavy metals in the eluate from the collected samples. They are similar to the concentrations obtained for ash itself. No correlation was observed between the increase in the share of fly ash in concrete samples and the concentration of heavy metals in the eluate.

As mentioned earlier, there are no detailed legal regulations that would define the rules for the use of waste substances in the production of building materials. The regulation on the requirements for the thermal transformation of waste and methods of dealing with waste resulting from this process (6) states that waste generated in the combustion process is recovered, and if this is not possible, it is neutralized, with particular emphasis on heavy metal fractions. It is allowed to use such waste to prepare concrete mixtures for construction purposes, excluding buildings intended for permanent residence of people or animals and for the production or storage of food, provided that the total concentration of heavy metals in water extracts from concrete samples does not exceed $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. This regulation is imprecise because it does not provide a list of heavy metals that should be taken into account when assessing leachability. The total content of the tested heavy metals in fly ashes [Table 5], and, above all, their concentration in water extracts

wartości maksymalnych określonych dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska [tab. 8].

Po okresie eksploatacji materiały budowlane mogą być składowane lub przeznaczone do ponownego wykorzystania. Maksymalne stężenia metali ciężkich w eluacie z badanych popiołów lotnych oraz zawierającego je betonu zwykłego C+SSA-W 20% porównano z dopuszczalnymi wartościami wymywania stanowiącymi kryterium dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach odpadów danego typu [tab. 9] (55, 56).

Stężenia metali ciężkich w eluacie z badanych próbek są wielokrotnie niższe od wartości maksymalnych limitujących możliwość składowania odpadów na składowisku odpadów obojętnych. Na podstawie uzyskanych wyników badań można wnioskować, że oddziaływanie betonów z SSA - C+SSA-W 20% na zdrowie ludzi i środowisko związane z uwalnianiem się metali ciężkich jest nieznaczne.

4. Wnioski

SSA są odpadem, który należy zagospodarować prowadząc gospodarkę w ramach obiegu zamkniętego. Odpowiedni nadzór nad jakością ścieków przemysłowych odprowadzanych do kanalizacji sanitarnej pozwala na poprawną pracę części biologicznej oczyszczalni oraz wpływa na stabilną zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym i w konsekwencji w SSA.

Wykonane badania laboratoryjne wykazały porównywalne właściwości fizyko-chemiczne SSA pobranych ze spalarni zlokalizowanych w Warszawie, Krakowie i Łodzi. Skład granulometryczny badanych SSA-W, SSA-C i SSA-L jest zbliżony. Dominują ziarna o granulacji od 20 do 250 μm . Ziaren o najniższych granulacjach do 20 μm jest wyraźnie mniej niż w cemencie portlandzkim. W składzie mineralnym SSA-W, SSA-C i SSA-L dominuje kwarc oraz hematyt. Występuje anhydryt oraz fosforany w formie apatyty i fluorapatyty. Skład chemiczny SSA-W, SSA-C i SSA-L różni się od popiołów lotnych krzemionkowego oraz wapiennego. W SSA zawartość tlenków żelaza jest większa, przy jednocześnie mniejszej zawartości krzemionki i tlenków glinu. Łączna zawartość tych tlenków w SSA jest mniejsza, niż w FAS i FAC i nie spełnia wymogów normy EN 450-1. Duża zawartość tlenków żelaza odpowiada za charakterystyczną czerwoną barwę SSA-W, SSA-C i SSA-L. Na uwagę zasługują bardzo duża zawartość tlenu fosforu w SSA w stosunku do popiołów S FAS i FAC.

Przeprowadzona w niniejszym artykule analiza wykazała, że brakuje spójnych i kompleksowych uwarunkowań prawnych i norm określających zasady wykorzystania SSA do produkcji materiałów budowlanych. Brakuje regulacji określających maksymalną zawartość metali ciężkich w popiołach lotnych wykorzystywanych do produkcji materiałów budowlanych. Według przepisów polskich, dopuszcza się popioły lotne powstałe podczas prowadzenia procesu termicznego przekształcania osadów ściekowych do sporządzania mieszanek betonowych na potrzeby budownictwa, z wyłączeniem budynków przeznaczonych do stałego przeby-

from the tested fly ashes and concrete samples containing them, is significantly lower than the limit value given in the regulation (6) [Tables 6, 7].

Due to the lack of formal regulations related to the release of hazardous substances into the environment from building materials, the maximum concentrations of heavy metals in the eluate from the tested fly ashes were compared with the permissible concentrations for treated industrial wastewater discharged into the environment causing water pollution that should be eliminated [List I] and which should be limited [List II] (54). The concentrations of heavy metals in the eluate from the tested fly ashes and in concrete samples C+SSA-W 20% are in most cases below the detection limit. For all heavy metals determined, the concentrations in the eluate are lower than the maximum values specified for substances particularly harmful to the environment [Table. 8].

After the period of use, building materials can be stored or reused. The maximum concentrations of heavy metals in the eluate from the tested fly ashes and ordinary concretes containing them (C+SSA-W 20%) were compared with the permissible leaching values constituting the criterion for accepting waste for storage in landfills of a given type [Table 9] (55, 56).

The concentrations of heavy metals in the eluate from the tested samples are many times lower than the maximum values limiting the possibility of storing waste in a neutral waste landfill. Based on the obtained test results, it can be concluded that the impact of SSA concretes C+SSA-W 20% on human health and the environment related to the release of heavy metals is insignificant.

4. Conclusions

SSA is waste that should be managed in a closed-loop economy. Appropriate supervision of the quality of industrial sewage discharged into the sanitary sewage system allows for the proper operation of the biological part of the treatment plant and influences the stable content of heavy metals in the sewage sludge and, consequently, in the SSA.

The laboratory tests performed showed comparable physico-chemical properties of SSA collected from incineration plants located in Warsaw, Cracow and Łódź. The particle size composition of the tested SSA-W, SSA-C, and SSA-L is similar. Grains with granulation ranging from 20 to 250 μm predominate. There are clearly fewer grains with the lowest granulation of up to 20 μm than in Portland cement [OPC]. The mineral composition of SSA-W, SSA-C, and SSA-L is dominated by quartz and iron oxides represented by hematite. Anhydrite and phosphates in the form of apatite and fluorapatite occur. The chemical composition of SSA-W, SSA-C, and SSA-L is different from FAS and FAC ashes. In SSA, higher values of iron oxides are observed, with lower silica and aluminum oxide contents. The total content of these oxides in SSA is lower than in FAS and FAC and does not meet the requirements of the EN 450-1 standard. The high content of iron oxides is responsible for the characteristic red color of SSA-W, SSA-C, and SSA-L.

wania ludzi lub zwierząt oraz do produkcji lub magazynowania żywności, jeśli łączne stężenie metali ciężkich w eluacie z próbek mieszanek betonowych nie przekracza $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Wykonane badania laboratoryjne wykazały znacznie niższą zawartość metali ciężkich w SSA i w eluatach uzyskanych bezpośrednio z SSA oraz z próbek betonowych zawierających SSA. Analiza wyników badań laboratoryjnych wykazała, że materiały budowlane zawierające SSA nie powinny mieć istotnego szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi i środowisko oraz mogą być składowane na składowiskach odpadów obojętnych.

Literatura / References

1. Environment 2022 <https://stat.gov.pl/en/topics/environment-energy/environment/environment-2022,1,14.html>
2. Share of the population connected to at least secondary urban wastewater treatment, 2002-2020 https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Water_statistics#Wastewater_treatment_and_disposal
3. G. Mininni, E. Mauro, B. Piccioli, G. Colarullo, F. Brandolini, P. Giacomelli, Production and characteristics of sewage sludge in Italy. *Water Sci. Techn.* (2019) **79** (4) 619-626. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.064>
4. National Waste Management Plan 2028 <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plany-programy/krajowy-plan-gospodarki-odpadami/projekt-uchwaly-rady-ministrow-w-sprawie-krajowego-planu-gospodarki-odpadami-2028/>
5. Directive 2010/75/EC on industrial emissions (IED)
6. Regulation of the Minister of Development (PL) of January 22, 2016. on the requirements for conducting the thermal processing of waste and methods of dealing with waste generated as a result of this process (*Journal of Laws of 2016*, item 108)
7. M. Chen, D. Blanc, M. Gautier, J. Mehu, R. Gourdon, Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. *Waste Manage.* **33**(5), 1268-1275 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.004>
8. S. Donatello, C.R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Manage.* **33**,(11), 2328-2340 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>
9. M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z. Wzorek, The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy. *J. Clean. Prod.* **95**(15), 45-54 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.051>
10. D. Vouk, D. Nakic, N. Stirmer, C. R. Cheeseman Use of sewage sludge ash in cementitious materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **49** (2017) 158-170
11. G. Rutkowska, P. Wichowski, K. Świgoń, P. Sobieski, Properties of concrete with fly ash addition from sewage sludge thermal treatment. *Cem. Wapno Beton*, **22**(2), 113-119 (2017).
12. G. Rutkowska, P. Wichowski, J. Fronczyk, M. Franus, M. Chalecki, Use of fly ashes from municipal sewage sludge combustion in production of ash concretes. *Constr. Build. Mater.* **188** 874-883 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.167>
13. B. Krejcirikova, L.M. Ottosena, G.M. Kirkelunda, C. Rodea, R. Peuhkurib, Characterization of sewage sludge ash and its effect on moisture physics of mortar. *J. Build. Eng.* **21**, 396-403 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.job.2018.10.021>
14. L. Świerczek, B.M. Cieślik, P. Konieczka, Challenges and opportunities related to the use of sewage sludge ash in cement-based building materials – A review. *J. Clean. Prod.* **287**, 125054 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125054>

Noteworthy is the very high content of phosphorus oxides in SSA compared to FAS and FAC ashes.

The analysis carried out in this article has shown that there is a lack of coherent and comprehensive legal conditions and standards defining the principles of using SSA for the production of building materials. There are no regulations specifying the maximum content of heavy metals in fly ash used for the production of building materials. According to Polish regulations, fly ash generated during the thermal transformation of sewage sludge is allowed for the preparation of concrete mixtures for construction purposes, excluding buildings intended for permanent residence of people or animals and for the production or storage of food, if the total concentration of heavy metals in the sample eluate concrete mixtures does not exceed $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. The laboratory tests performed showed a significantly lower content of heavy metals in SSA and in eluates obtained directly from SSA and from concrete samples containing SSA. The analysis of laboratory test results showed that building materials containing SSA should not have a significant harmful effect on human health and the environment and may be stored in neutral waste landfills.

15. A. Bubalo, D. Vouk, N. Stirmer, K. Nad, Use of Sewage Sludge Ash in the Production of Innovative Bricks—An Example of a Circular Economy. *Sustainability*, **13**(16), 9330 (2021). <https://doi.org/10.3390/su13169330>
16. H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang, L. Shao, Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *J. Environ. Sci.* **24**(8), 1533-1538 (2012). [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60969-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60969-8)
17. L. Luyck, J. Van Caneghem, Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of incineration temperature on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**(6), 106471 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106471>
18. R. Li, W. Teng, Y. Li, W. Wang, R. Cui, T. Yang, Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge. *J. Clean. Prod.* **140**, 964-970 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.177>
19. L. Luyck, J. Van Caneghem, Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**(4), 108117 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108117>
20. L. Fang, J. Li, S. Donatello, C.R. Cheeseman, Q. Wang, C.S. Poon, D.C.W. Tsang, Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation. *Chem. Eng. J.* **348**, 74-83 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.201>
21. M. Smol, J. Kulczycka, Z. Kowalski, Sewage sludge ash (SSA) from large and small incineration plants as a potential source of phosphorus – Polish case study. *J. Env. Manage.* **184**(3), 617-628 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.035>
22. S. C. Chin, D. S. Ing, A. Kusbiantoro, Y. K. Won, S. W. Ahmad, Characterization of sewage sludge ash (ssa) in cement mortar. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* **11**(4), 2242-2247 (2016).
23. K.D. Thevaneyan, K.N. Sivasan, Compressive Strength of Concrete with Sewage Sludge Ash (SSA). *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **371**, 012009 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/371/1/012009>
24. T. Hemalatha, A. Ramaswamy, A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. *J. Clean. Prod.* **147**, 546-559 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.114>
25. Z. Giergiczny, A. Garbacik, Properties of cements with calcareous fly ash addition. *Cem. Wapno Beton* **17**(4) 217-224 (2012).
26. G. Itskos, S. Itskos, N. Koukouzas, Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash. *Fuel Proc. Techn.* **91**(11), 1558-1563 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.06.002>
27. A. Soutana, M. Galetakis, Utilization of Quarry Dust and Calcareous Fly Ash for the Production of Lightweight Cellular Micro-Concrete—Synthesis and Characterization. *Buildings*. **10**(12), 214 (2020). <https://doi.org/10.3390/buildings10120214>
28. R. Bajpai, K. Choudhary, A. Srivastava, K.S. Sangwan, M. Singh, Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete. *J. Clean. Prod.* **254**, 120147 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120147>
29. A. Mujkanović, D. Bečirhodžić, I. Bušatlić, M. Jovanović, Unprocessed calcareous fly ash as a partial cement replacement in self-compacting concrete. *J. Sustain. Const. Mater. Technol.* **6**(2), 44–52 (2021). <https://doi.org/10.29187/jscmt.2021.59>
30. EN 450–1, Fly Ash for Concrete. Part. 1: Definition, Specifications and Conformity Criteria. European Standards. European Standards; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2012.
31. B. Nowak, P. Aschenbrenner, F. Winter, Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison. *Fuel Proc. Techn.* **105**, 195-201 (2013).
32. C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, R.P. West, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials Volume 98*, 15 November 2015, Pages 767-779 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>
33. D.K. Nayak, P.P. Abhilash, R. Singh, R. Kumar, V. Kumar, Fly ash for sustainable construction: A review of fly ash concrete and its beneficial use case studies. *Clean. Mater.* **6**, 100143 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100143>
34. Regulation of the Minister of Climate (PL) of January 2, 2020 on the waste catalogue (Dz.U. z 2020 poz.10)
35. <https://www.veoliawatertechnologies.com/en/technologies/pyrofluid>
36. PN-EN 206+A1:2021-08, Concrete -- Requirements, performance properties, production and compliance. PKN.
37. Z. Jamróży, Concrete and its technologies, ed. 3, PWN, Warsaw, 2015 (in Polish).
38. G. Rutkowska, P. Wichowski, M. Franus, M. Mendryk, J. Fronczyk, Modification of Ordinary Concrete Using Fly Ash from Combustion of Municipal Sewage Sludge, *Materials* **13**, 487 (2020). doi:10.3390/ma13020487
39. PN-EN 12457-2:2006, Waste characterization - Leaching - Compliance testing for leaching of granular waste materials and sludge. PKN.
40. PN-EN ISO 3696:1999, Water used in analytical laboratories - Requirements and test methods. PKN.
41. E. Hausteina, A. Kuryłowicz-Cudowska, A. Łuczkiwicz, S. Fudała-Książek, B.M. Cieśliak, Influence of Cement Replacement with Sewage Sludge Ash (SSA) on the Heat of Hydration of Cement Mortar. *Materials* **15**, 1547 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15041547>
42. R.O. Yusuf, Z.Z. Noor, M.F.M. Din, A.H. Abba, Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete—A review. *Int. J. Glob. Environ.* **12**, 214–228 (2012).
43. A. Uliasz-Bocheńczyk, A. Pawluk, M. Pyzalski, Characteristics of ash from combustion of biomass in fluidized bed boilers. *Miner. Res. Manag.* **32**(3), 149-162 (2016). <https://doi.org/10.1515/gospo-2016-0029>
44. H. Liu, Q. Sun, B. Wang, P. Wang, J. Zou, Morphology and Composition of Microspheres in Fly Ash from the Luohuang Power Plant, Chongqing, Southwestern China. *Minerals* **6**(2), 30 (2016). <https://doi.org/10.3390/min6020030>
45. S. Yazici, H.S. Arel, Effects of fly ash fineness on the mechanical properties of concrete. *Sadhana* **37**(3), 389–403 (2012). Indian Academy of Sciences.
46. S.H. Lee, H.J. Kim, E. Sakai, M. Daimon, Effect of particle size distribution of fly ash - cement system on the fluidity of cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **33**, 763-768 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01054-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01054-2)
47. J. Latosińska, M. Lech, A. Paluch, Ł. Galarczyk, Effect of the addition of ash from the incineration of sewage sludge on the properties of cement slurries. *Struct. Environ.* **8**, 253–259 (2016).
48. M. Coutand, M. Cyr, P. Clastres, Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *Constr. Mater.* **159**, 153–162 (2006). <https://doi.org/10.1680/coma.2006.159.4.153>
49. F. Baeza-Brotons, P. Garcés, J. Payá, J.M. Saval, Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks. *J. Clean. Prod.* **82**, 112-124 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.072>
50. Announcement of the Minister of Climate and Environment (PL) of November 2022. regarding the announcement of the uniform text of the

regulation of the Minister of the Environment on the use of municipal sewage sludge (Journal of Laws of 2023, item 23)

51. Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC)

52. Announcement of the Speaker of the Sejm of the Republic of Poland of June 7, 2018 on the announcement of the uniform text of the Act on fertilizers and fertilization (Journal of Laws of 2018, item 1259)

53. Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development (PL) of June 18, 2008 on the implementation of certain provisions of the Act on fertilizers and fertilization (Journal of Laws of 2008, item 765)

54. Regulation of the Minister of the Environment (PL) of November 18, 2014 On the conditions to be met when discharging sewage into water or land, and on substances particularly harmful to the aquatic environment (Journal of Laws of 2014, item 1800)

55. Regulation of the Minister of Economy (PL) of July 16, 2015 On allowing waste to be stored in landfills (Journal of Laws of 2015, item 1277)

56. Directive 1999/31/EC Criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills