

Właściwości kruszyw lekkich modyfikowanych użytymi sorbentami mineralnymi

Małgorzata Franus¹, Lidia Bandura²

*^{1,2} Katedra Geotechniki, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska,
e-mail: ¹m.franus@pollub.pl, ²l.bandura@pollub.pl*

Streszczenie: W artykule przedstawiono możliwość modyfikacji kruszywa lekkiego użytymi sorbentami mineralnymi po sorpcji substancji ropopochodnych. Kruszywo otrzymano metodą plastyczną przez wypalenie w temperaturze 1170°C. Oceny właściwości fizycznych i mechanicznych kruszywa dokonano na podstawie parametrów takich jak gęstość właściwa, gęstość objętościowa i nasypowa, porowatość, nasiąkliwość, mrozoodporność oraz wytrzymałość na miażdżenie. Badane właściwości wskazują, że otrzymane kruszywa keramzytowe z dodatkiem użytych sorbentów spełniają podstawowe wymagania stawiane wobec kruszyw lekkich.

Słowa kluczowe: klinoptilolit, Na-P1, substancje ropopochodne, kruszywo lekkie

1. Wprowadzenie

Keramzyt to powszechnie znane kruszywo lekkie, które powstaje w wyniku obróbki termicznej poprzez wypalenie surowców mineralnych w temperaturze do 1300°C. Surowcami naturalnymi do otrzymywania tego kruszywa są pęczniejące gliny, perlit lub wermikulit [1, 2]. Cechuje się niską gęstością nasypową, nie przekraczającą 1200 kg/m³, gęstością pozorną nie przekraczającą 2000 kg/m³ (UNE PN-EN-13055-1) [3] oraz porowatością w granicach 80% reprezentowaną głównie przez pory zamknięte, które otoczone są zeszkliwioną powłoką powstałą w wyniku przemian termicznych minerałów ilastych. Jest materiałem łatwym w stosowaniu ze względu na swoją lekkość, kształt i rozmiar ziaren. Keramzyt cechuje duża odporność na działanie niekorzystnych warunków atmosferycznych, chemicznych i biologicznych, wysoka paroprzepuszczalność, mrozoodporność, niepalność, niska nasiąkliwość. Stosowany jest przede wszystkim w przemyśle budowlanym do produkcji betonów lekkich, przemyśle drogowym przy budowie dróg na podłożach o niejednorodnym uwarstwieniu, na gruntach o małej nośności oraz w geotechnice i ogrodnictwie [4-6]. Zastosowanie keramzytu w trudnych warunkach geotechnicznych przy fundamentowaniu budynków powoduje zapewnienie stabilności, zmniejszenie osunięć i deformacji podłoża, zmniejszenie osiadania budynków i budowli, parcia poziomego i ociążenia konstrukcji ścian piwnic, tuneli i murów oporowych.

Ze względu na to, iż ilość produkowanych odpadów nieustannie wzrasta poszukiwane są nowe kierunki ich wykorzystania. W produkcji keramzytu w ostatnich latach obserwuje się zjawisko modyfikowania składu surowcowego mieszanek przez zastosowanie odpadów takich jak: stłuczka szklana [7, 8], popioły lotne [9-11], osady ściekowe [12], zużyte sorbenty [13-15] oraz inne [16, 17].

Potencjalnymi odpadami, które mogą być wykorzystane do produkcji keramzytu są też zużyte sorbenty związków ropopochodnych. Odpady te zalicza się do odpadów niebezpiecznych, które eliminuje się poprzez biodegradację lub spalanie. Spalanie jednak jest metodą kosztowną, istnieją problemy z utrzymaniem norm w emisji gazów odlotowych,

powstają popioły jako produkty uboczne. Koniecznym jest znalezienie najbardziej efektywnych sposobów zagospodarowania i jednocześnie utylizacji zużytych sorbentów po sorpcji substancji ropopochodnych. Jedną ze skutecznych i bezpiecznych metod ich zagospodarowania może być otrzymywanie spiekanych kruszyw lekkich. W wyniku obróbki termicznej surowiec wyjściowy zmienia swoją postać, skład i właściwości wskutek złożonych procesów fizykochemicznych dzięki czemu powstaje pełnowartościowy produkt budowlany. Przedstawiony sposób zastosowania odpowiednich ilości surowców zastępczych w postaci zużytych sorbentów pozwala obniżyć koszty produkcji kruszyw, zagospodarować odpady, przy czym nie obniża parametrów technicznych powstałego wyrobu. Dodatkowo rynek kruszyw zostanie wzbogacony o nowe produkty, przez co może zmniejszyć się zużycie nieodnawialnych zasobów naturalnych kruszyw mineralnych.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość wykorzystania zużytych złóż zeolitycznych (składających się z naturalnego klinoptilolitu i zeolitu syntetycznego Na-P1) po sorpcji substancji ropopochodnych do otrzymania kruszyw lekkich. Założono, że możliwe jest całkowite unieruchomienie substancji ropopochodnych w mineralnej osnowie oraz uzyskanie materiału ceramicznego o dobrych właściwościach fizycznych i mechanicznych.

2. Materiały

Podstawowy surowiec do produkcji keramzytu stanowiła glina pobrana ze złoża „Budy Mszczonowskie”, które jest obecnie eksploatowane przez Przedsiębiorstwo Kruszyw Lekkich „Keramzyt”. Do surowca podstawowego dodano 10% zużytych zeolitów po sorpcji związków ropopochodnych.

Zeolit naturalny klinoptilolit pozyskano z kopalni Sokyrnytsya (Region Zakarpacki, Ukraina). Mineral rozdrobniono w kruszarce i podzielono na frakcje, z których do dalszych badań wykorzystano tzw. „puder” (0,2 – 0,5 nm).

Zeolit syntetyczny typu Na-P1 otrzymano w procesie hydrotermalnej konwersji popiołu lotnego z wodorotlenkiem sodu, wykorzystując linię technologiczną do produkcji zeolitów z popiołów lotnych zgodnie z reakcją:



Zeolit syntetyczny otrzymano stosując następujące warunki procesu syntezy: 20 kg popiołu, 12 kg NaOH i 90 dm³ wody. Temperatura i czas prowadzenia procesu wynosi odpowiednio 80 °C i 36 h [18].

Zeolity klinoptilolit i Na-P1 zostały użyte jako sorbenty substancji ropopochodnych. W tym celu wyznaczono ich maksymalną pojemność sorpcyjną względem oleju napędowego Verva ON (PKN Orlen), a następnie zmieszano olej z sorbentem w stosunku umożliwiającym pochłonięcie jak największej ilości substancji olejowej, nie przekraczając przy tym maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Jest to istotne ze względu na to, iż zużyty sorbent mineralny nie powinien oddawać pochłoniętej substancji, np. pod wpływem nacisku. Ponadto, aby użyć tego typu odpadu do modyfikacji keramzytu, powinien on być w formie zwartej, nadającej się do plastycznej obróbki. Do usuwania substancji ropopochodnej użyto 1 kg klinoptilolitu i 0,25 kg oleju napędowego Verva ON, zaś w przypadku Na-P1 – 1 kg sorbentu oraz 0,5 kg oleju. Proporcja ta wynikała z dwukrotnie wyższej chłonności zeolitu syntetycznego w stosunku do zeolitu naturalnego.

3. Metody badań

Skład chemiczny gliny i zeolitów określono metodą XRF, przy użyciu spektrometru Philips PW 1404. Źródło wzbudzenia stanowiła lampa rentgenowska z podwójną anodą (Cr-Au) z maksymalną mocą 3 kW.

Skład mineralny surowców wyjściowych i otrzymanych kruszyw określono metodą proszkową za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Philips X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizy wykonano w zakresie kątowym 5-65 2 θ . Do obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X'Pert oraz programu ClayLab ver. 1.0. Identyfikację faz mineralnych oparto na bazie danych PCPDFWIN ver. 1.30 sformalizowanej przez JCPDS - ICDD.

Morfologię składników mineralnych użytych do otrzymania keramzytu i jego porowatą strukturę określono przy pomocy mikroskopii skaningowej (SEM). Obserwacji dokonano na mikroskopie - FEG Quanta 250 wyposażonym w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - EDS firmy EDAX. W celu przygotowania próbek do badań SEM naklejano je w formie proszku na holder węglowy przy pomocy kleju węglowego. Następnie preparaty napyłano warstwą węgla o grubości ok. 50 nm w napyłarce. Przedstawiona preparatyka jest niezbędna dla osiągnięcia przewodnictwa powierzchni próbki.

Przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego określono temperatury charakterystyczne kruszyw lekkich. Po zarobieniu próbek wodą formowano na prasie ręcznej kształtki o średnicy 3 mm i wysokości 3 mm. Przyrost temperatury w piecu do 1100°C następował co 30°C/min, natomiast przyrost temperatury powyżej 1100°C – 10°C/min.

Jako substancję ropopochodną usuwaną przez klinoptilolit oraz Na-P1 wykorzystano olej napędowy Verva ON (PKN Orlen). Gęstość badanego oleju określono metodą piknometryczną, a lepkość dynamiczną wyznaczono stosując reometr rotacyjny Brookfield R/S+ z termostatem Lauda Ecoline RE 206, wyposażonym w cyfrowy kontroler temperatury.

Otrzymane kruszywa lekkie poddano ocenie cech fizycznych i mechanicznych. Gęstość nasypową ρ_b kruszyw wyznaczono na podstawie normy UNE-EN-1097-3 [19]. Gęstość właściwą (ρ_d) i pozorną (ρ_a) oraz nasiąkliwość po 24 godzinach zanurzenia kruszywa (WA_{24h}) określono na podstawie procedury przedstawionej w normie UNE-EN-1097-6 [20]. Jamistość (H) czyli względny, objętościowy udział pustych przestrzeni (jam) między ziarnami w jednostce objętości materiału i porowatość (P) obliczono wg normy UNE-EN-1097-3 [19] na podstawie wzorów:

$$H = \frac{100(\rho_d - \rho_b)}{\rho_d} \quad (1)$$

$$P = \frac{100(\rho_d - \rho_a)}{\rho_d} \quad (2)$$

gdzie: H - jamistość (%), P - porowatość (%), ρ_b - gęstość nasypowa (kg/m^3), ρ_d - gęstość właściwa (kg/m^3), ρ_a - gęstość pozorną (kg/m^3).

Oznaczanie odporności na miażdżenie kruszyw przeprowadzono zgodnie z normą UNE-EN 13055-1 [3]. Miarą tej odporności jest siła potrzebna do zagłębienia tłoka na określoną głębokość w cylindrze wypełnionym zagęszczonym kruszywem. Odporność na miażdżenie obliczono z następującego równania:

$$C_a = L + \frac{F}{A} \quad (3)$$

gdzie: C_a - odporność na miażdżenie (N/mm^2), L - siła wywierana przez tłok (N), F - siła potrzebna do zagłębienia tłoka (N), A - powierzchnia tłoka (mm^2).

Mrozoodporność kruszyw określono na podstawie normy UNE-EN 1367-1 [21]. Jest to maksymalny dopuszczalny procentowy ubytek masy kruszywa nasączonego wodą i poddanego cyklicznemu zamrażaniu do temperatury $-17,5^\circ\text{C}$ (10 cykli) i rozmrażaniu w temperaturze 20°C .

4. Wyniki badań

4.1. Charakterystyka surowców wyjściowych

Badania składu chemicznego gliny i zeolitów użytych do modyfikacji składu surowca wyjściowego do produkcji keramzytu oznaczono metodą XRF. Wskazują na znaczną obecność tlenków Al_2O_3 (12,92%) i SiO_2 (68,02%) w klinoptilolicie oraz glinie (67,5% SiO_2 i Al_2O_3 -14,3%). Nieco niżą zawartość tlenku glinu zanotowano w zeolicie syntetycznym Na-P1 - 37,93%, zaś zawartość Al_2O_3 była nieco wyższa i wynosiła 18,83 %. (Tabela 1). W mniejszych ilościach zanotowano obecność alkaliów K_2O , Na_2O , tlenków CaO , Fe_2O_3 , MgO . Zeolit syntetyczny Na-P1 zawierał znacznie więcej tlenków CaO (14,41%) oraz Na_2O (6,57%) niż klinoptilolit oraz glina. Obecność w/w tlenków w surowcach wyjściowych do otrzymania spieków ceramicznych przyczynia się do powstania fazy ciekłej wpływając na jej lepkość oraz obniżając temperaturę pęcznienia [22].

Analiza mikroskopowa SEM gliny wykazała obecność agregatów minerałów ilastych. Występują one w postaci cienkich ziaren o pokroju łusczkowym, których rozmiary osiągają wielkość około $10 \mu\text{m}$ (rys. 1a).

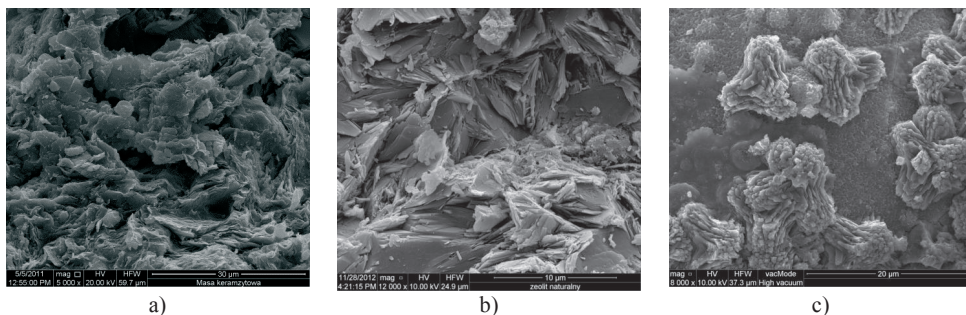
Analiza składu fazowego gliny "Budy Mszczonowskie" metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała obecność faz krystalicznych takich jak beidelit, który rozpoznano po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowe ($d_{\text{hkl}} = 15.15; 4.44; 2.59; 1.49 \text{ \AA}$), illit ($d_{\text{hkl}} = 10.01; 5.02; 4.48; 3.34; 2.59; 1.49 \text{ \AA}$) oraz kaolinit ($d_{\text{hkl}} = 7.14; 4.48; 4.36 \text{ \AA}$). Skład mineralny uzupełnia kwarc ($d_{\text{hkl}} = 4.27; 3.34; 2.45; 1,82 \text{ \AA}$).

Obecność faz zeolitowych rozpoznano po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowe d_{hkl} czyli dla klinoptilolitu to refleksy = 8,95; 7,94; 3,96; 3,90 \AA , a dla Na-P1 ($d_{\text{hkl}} = 7,10; 5,01; 4,10; 3,18 \text{ \AA}$). Skład mineralny dla materiału klinoptilolitowego uzupełniają niewielkie ilości opalu CT, kwarcu i skaleni potasowych, natomiast w przypadku materiału syntetycznego - mullit, kwarc i nieprzereagowane fragmenty szkliwa glinokrzemianowego. W obu przypadkach zawartość faz zeolitowych wynosiła około 80% objętości [23, 24].

Morfologicznie klinoptilolit występuje w postaci płytek o rozmiarach $20\text{-}30 \mu\text{m}$, niekiedy w obrazach mikroskopu skaningowego SEM zaznacza się ich heksagonalny kształt (rys. 2b). Natomiast zeolit typu Na-P1 tworzy agregaty płytkowe, których rozmiary wahają się od 1 do $3 \mu\text{m}$. (rys. 2c).

Tabela 1. Skład chemiczny klinoptilolitu, zeolitu syntetycznego Na-P1 oraz gliny.

| Składnik | Klinoptilolit [%] | Na-P1 [%] | Glina [%] |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------|
| SiO ₂ | 68,02 | 37,93 | 67,50 |
| Al ₂ O ₃ | 12,92 | 18,83 | 14,30 |
| CaO | 3,71 | 14,41 | 0,32 |
| K ₂ O | 3,36 | 1,00 | 1,37 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,11 | 5,09 | 5,60 |
| Na ₂ O | 0,69 | 6,57 | 0,72 |
| MgO | 0,75 | 1,15 | 2,40 |
| TiO ₂ | 0,20 | 0,83 | 0,22 |
| P ₂ O ₅ | 0,16 | 0,31 | 0,02 |
| SO ₃ | 0,09 | 0,25 | 0,04 |
| MnO | 0,06 | 0,08 | 0,01 |
| LOI | 8,56 | 13,89 | 10,4 |



Rys.1. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego surowców wyjściowych: a) gliny, b) klinoptilolitu, b) zeolitu syntetycznego Na-P1

4.2. Ocena parametrów sorpcji substancji ropopochodnych

Gęstość oleju zastosowanego do badań sorpcji przez klinoptilolit oraz zeolit syntetyczny Na-P1 wynosiła 0,833 g/cm³, a wartość lepkości dynamicznej wynosiła 3,6 · 10⁻⁸ Pa·s.

Maksymalne pojemności sorpcyjne klinoptilolitu i Na-P1 wyznaczone metodą Westinghouse'a wynosiły odpowiednio 0,46-0,49 g/g i 1,00-1,20 g/g. Różnice w ilości pochłanianego oleju na jednostkę masy przez te dwa sorbenty wynikają z różnicy ich powierzchni właściwych. Dla klinoptilolitu wynosi 18,2 m²/g, a dla Na-P1 – 86,8 m²/g [25-27]. Zeolit syntetyczny charakteryzuje się zdecydowanie wyższą wartością powierzchni właściwej S_{BET} od naturalnego i dlatego też pochłania ponad dwukrotnie więcej substancji ropopochodnej.

4.3. Otrzymanie kruszyw lekkich

Glinę wysuszone w temperaturze 105°C i roztarto w młynku do frakcji < 0,063 mm. Zużyty klinoptilolit oraz Na-P1 po sorpcji oleju napędowego Verva ON (PKN Orlen) połączone z gliną w stosunku ilościowym 9:1 (głina: zużyty klinoptilolit) – kruszywo oznaczono jako *KK*, oraz (głina : zużyty Na-P1) – kruszywo oznaczono jako *KNaP1*. Uzyskane masy surowcowe zmieszano i urabiano ręcznie z wodą do uzyskania konsystencji umożliwiającej uformowanie kulek (frakcja 8-16 mm), które następnie wysuszone do stałej masy w temperaturze 110°C przez 2 h.

Wysuszone próbki kruszyw *KK* i *KNaP1* umieszczono w piecu komorowym typu SM

- 2002 firmy „Czylok” i wypalono w temperaturze 1170°C. Czas przebywania próbek w piecu wynosił 30 minut. Przyrost temperatury wynosił 5°/min. Próbkę po wypaleniu pozostawiono w piecu do jego wychłodzenia do temperatury 100°C.

4.4. Charakterystyka kruszyw lekkich

Kruszywa lekkie otrzymane ze zużytych sorbentów zeolitowych oraz gliny z Mszczonowa i wypalone w temperaturze 1170°C przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zdjęcie kruszyw lekkich wypalonych w temperaturze 1170°C (KK)–dół oraz (KNaPI)–górze

Kruszywo *KNaPI* jest bardziej porowate, posiada widoczną szklaną powłokę oraz jest lżejsze od kruszywa *KK*. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że gęstość właściwa wyniosła odpowiednio 2790 kg/m³ dla keramzytu *KK* oraz 2740 kg/m³ dla keramzytu *KNaPI* (Tabela 2). Są to wartości charakterystyczne dla tego rodzaju kruszyw lekkich. Gęstość pozorną badanych kruszyw wyniosła 940 kg/cm³ (*KK*) oraz 830 kg/cm³ (*KNaPI*). Wyznaczone gęstości objętościowe keramzytów z dodatkiem zużytych sorbentów mineralnych nie przekraczają gęstości objętościowej 2000 kg/m³ wg normy UNE-EN-13055-1 (2003) zatem można je zaliczyć do kruszyw lekkich. Gęstość nasypowa kruszywa *KK* wynosi 540 kg/m³, natomiast *KNaPI* – 494 kg/m³. Gęstości badanych kruszyw *KNaPI* są niskie prawdopodobnie wskutek powstania w okresie mięknięcia podczas wypalania próbek, cieczy o małej lepkości oraz wydzielania się większej ilości składników gazowych [8].

Nasiąkliwość kruszywa *KK* wynosi 10% natomiast kruszywa *KNaPI* nieco wzrosła do wartości 11,5%. Wartości te w porównaniu do niektórych kruszyw komercyjnych są zdecydowanie niższe (*Lyttag* – 17%, *Arlita* – 20%, *LECA Gniew* – 30-40%). Ten niski poziom nasiąkliwości badanych kruszyw może być spowodowany przewagą porów zamkniętych w kruszywach, dodatkowo warstwa zewnętrzna ziaren posiada bardziej szczelną powłokę charakteryzującą się w większym stopniu porami drobnymi o strukturze zamkniętej. Stąd kruszywa te pomimo znacznej porowatości cechuje niska nasiąkliwość. Nieznaczny wzrost nasiąkliwości kruszywa *KNaPI* o 1,5% prawdopodobnie wynika z mniejszej ilości porów zamkniętych oraz większej niejednorodności kształtu ziaren.

Tabela 2. Właściwości fizyczne i mechaniczne kruszyw *KK* oraz *KNaPI*

| Parametr | Kruszywo <i>KK</i> | Kruszywo <i>KNaPI</i> |
|---|--------------------|-----------------------|
| Gęstość właściwa, ρ_d (kg/m ³) | 2790 | 2740 |
| Gęstość objętościowa, ρ_a (kg/m ³) | 940 | 830 |
| Gęstość nasypowa, ρ_b (kg/m ³) | 540 | 494 |
| Nasiąkliwość, WA_{24} (%) | 10,00 | 11,5 |
| Jamistość, H (%) | 80 | 82 |
| Porowatość, P (%) | 66 | 68 |
| Mrozoodporność, F (%) | 0,08 | 1 |
| Odporność na miazdzenie, C_a (MPa) | 1,56 | 1,43 |

Porowatość badanych kruszyw wyniosła 66% (kruszywo *KK*) oraz 68% (kruszywo *KNaPI*). Wartość ta zapewnia odpowiednią nasiąkliwość, wysoką dyfuzyjność pary wodnej, a także izolacyjność termiczną oraz akustyczność.

Mrozoodporność badanych kruszyw nie przekracza 1%. Zgodnie z normą PN-EN 12620:2002 keramzyty można zaliczyć do kategorii F_1 gdyż procentowy ubytek masy jest mniejszy niż wymagane w tej kategorii maksimum 1%, zatem spełniają warunek mrozoodporności.

Wytrzymałość na miażdżenie kruszywa *KNaPI* oraz *KK* wynosi odpowiednio 1,43 MPa i 1,56 MPa. Wartości te wskazują, że mechaniczne właściwości badanych kruszyw są nieco wyższe niż dla komercyjnych kruszyw. Przykładowo wytrzymałość na miażdżenie kruszywa *Liapor* wynosi od 0,7-10 MPa, *Arlita* - 0,981 MPa, kruszywa Geokeramzyt *Maxit* $\geq 0,8$ MPa, natomiast *LECA Gniew* - 0,7 do 4,0 MPa.

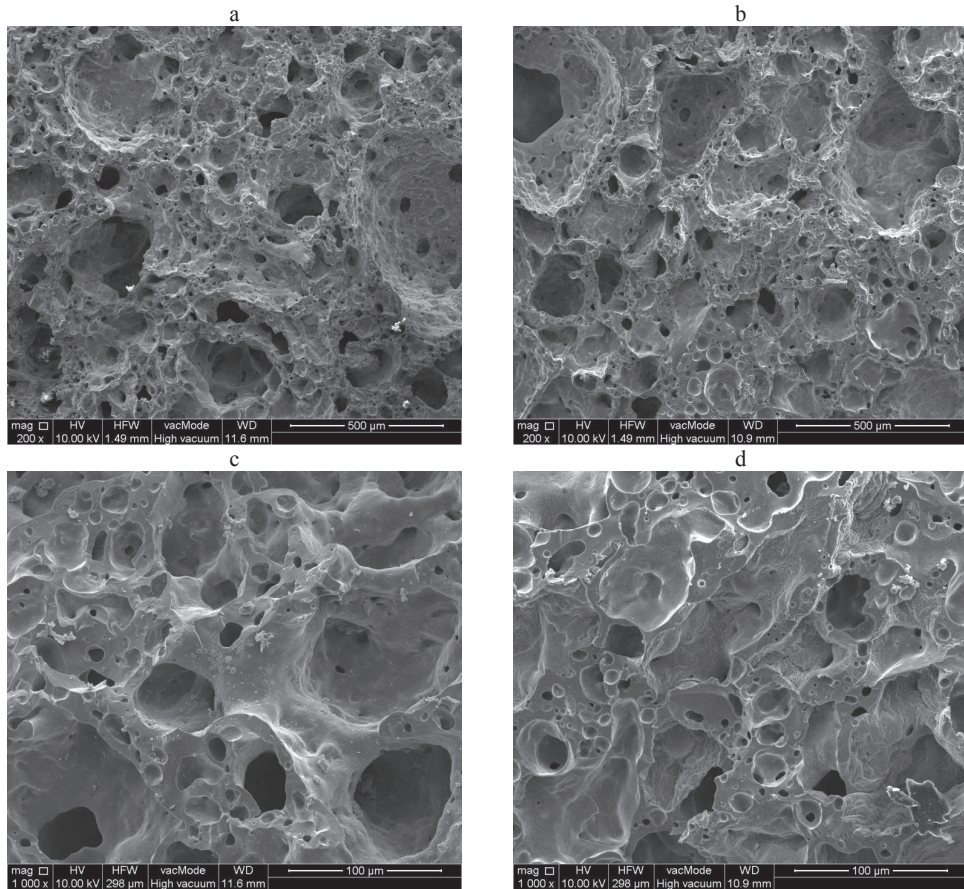
Uzyskane wartości wytrzymałości na miażdżenie badanych kruszyw są zadowalające i mieszczą się w międzynarodowych standardach dla stałych materiałów odpadowych wykorzystywanych przy wyrównywaniu terenu ($>0,44$ MPa) [28]. Badane kruszywa *KNaPI* oraz *KK* mogą mieć również zastosowanie w geotechnice, jako izolacja termiczna, w ogrodnictwie oraz w budownictwie [14]. Można je zastosować między innymi do bloczków betonowych, do drenażu opaskowego i drenów przy drodze, także jako lekkie warstwy odciążające grunt pod drogi i budynki, zasypki izolacyjne rurociągów i zbiorników oraz wypełnienia w gruncie.

Zdjęcia z mikroskopu skaningowego keramzytu *KK* oraz *KNaPI* ukazują porowatą strukturę obu kruszyw (rys. 3 a, b). Pory mają zróżnicowany kształt i rozmiary. Dominują pory o kształtach kulistych, którym towarzyszą zdecydowanie rzadziej pory o kształtach nieregularnych. Tekstura granuli ze spieku gliny oraz zużytego klinoptilolitu jest zwarta, z nielicznymi niewielkimi porami, które osiągają rozmiary od 5-20 μm . Kruszywo *KNaPI* posiada zdecydowanie większe i liczne pory, które osiągają rozmiary od 10-80 μm , które korzystnie wpływają na zmniejszenie gęstości pozornej materiału. W obu kruszywach widoczna jest pożądana w zastosowaniach praktycznych obecność fazy szklistej (rys. 3 c, d).

Badania kruszyw w mikroskopie wysokotemperaturowym pozwoliły na określenie ich temperatur charakterystycznych. Temperatura początku i maksymalnego spiekania, temperatura mięknięcia, topienia i płynięcia kruszywa *KNaPI* jest wyższa od temperatur charakterystycznych kruszyw *KK* (Tabela 3).

Tabela 3. Temperaty charakterystyczne kruszyw ($^{\circ}\text{C}$): T_1 =początek spiekania, T_2 =maksymalnego spiekania, T_3 =mięknięcia, T_4 =topienia, T_5 =płynięcia, T_2-T_1 , T_3-T_2 = interwały

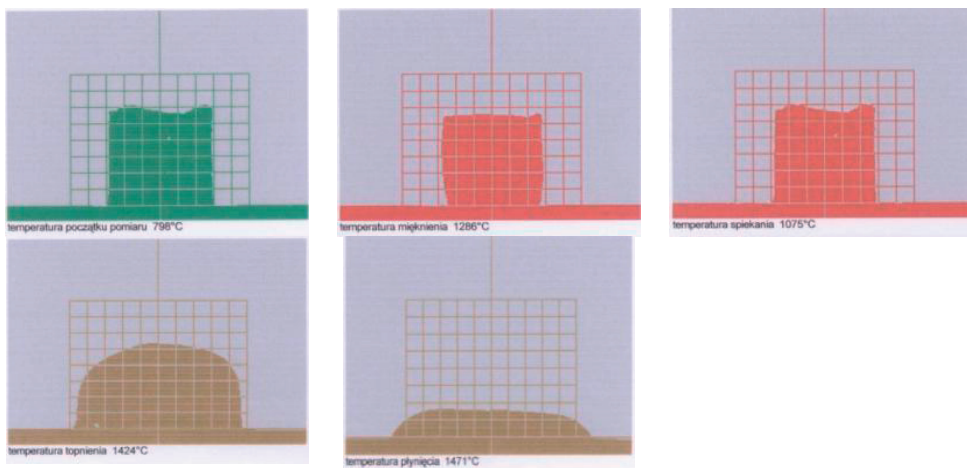
| Kruszywo | T_1 | T_2 | T_3 | T_4 | T_5 | T_2-T_1 | T_3-T_2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| Kruszywo <i>KK</i> | 718 | 1075 | 1286 | 1424 | 1471 | 357 | 211 |
| Kruszywo <i>KNaPI</i> | 718 | 1062 | 1250 | 1387 | 1428 | 344 | 188 |



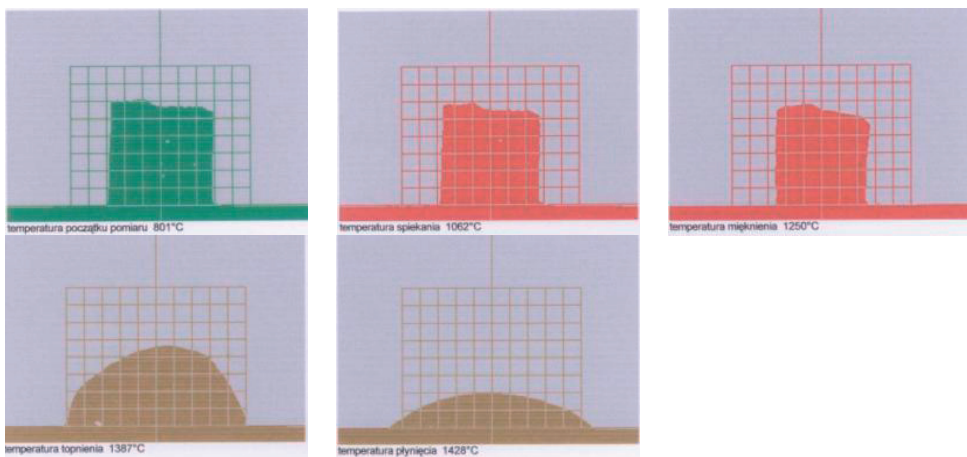
Rys. 3. Obrazy zglądu granул kruszywa *KNaP1* – a, c oraz *KK-b*, d.

Zmiany wielkości próbki w temperaturze początku i maksymalnego spiekania są efektem przemian termicznych minerałów wchodzących w skład masy surowcowej (dehydratacja minerałów ilastych, dehydroksylacja, spalanie substancji organicznej, dysocjacja węglanów), których produktem jest faza stała i faza gazowa swobodnie wydzielająca się poza obszar porowatej próbki (Rys. 4 i 5).

W temperaturze mięknienia w ogrzewanych próbkach powstaje faza ciekła i źródłem jej są w wieloskładnikowym układzie glinokrzemianowym roztwory eutektyczne (o najniższej temperaturze-z udziałem K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO). Przy ocenie parametrów technologicznych wypalanych kruszyw, temperatura maksymalnego spiekania badanych kruszyw jest progiem bezpiecznego ich wypalania, a dosyć szeroki interwał pomiędzy temperaturą maksymalnego spiekania i mięknienia nie grozi całkowitą deformacją kruszyw podczas wypalania.



Rys. 4. Wyniki obserwacji zachowania się kruszyw ze zużytym klinoptilolitem podczas ogrzewania w mikroskopie wysokotemperaturowym



Rys. 5. Wyniki obserwacji zachowania się kruszyw z zużytym NaPI podczas ogrzewania w mikroskopie wysokotemperaturowym

5. Wnioski

- Zeolity naturalny klinoptilolit oraz syntetyczny NaPI są skutecznymi sorbentami mineralnymi substancji ropopochodnych.
- Zużyte zeolity po sorpcji substancji ropopochodnych są obiecującymi surowcami do produkcji kruszyw lekkich.
- Kruszywa *KK* oraz *KNaPI* otrzymane z gliny z Mszczonowa oraz zużytych sorbentów po sorpcji substancji ropopochodnych charakteryzują się parametrami fizycznymi i mechanicznymi odpowiednimi dla kruszyw lekkich. Otrzymana gęstość objętościowa ziaren kształtuje się na poziomie 830 i 940 kg/m³, nasypowa 494 i 540 kg/m³ oraz gęstość właściwa 2740 i 2790 kg/m³.
- Kruszywa *KNaPI* oraz *NaPI* wykazują porowatą strukturę o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach, która sprawia, że kruszywa są materiałem bardzo lekkim. Dodatkowo posiadają zeszkliwioną powierzchnię, co jest cechą pożądaną kruszywa lekkiego.

- Temperatura początku i maksymalnego spiekania, temperatura mięknięcia, topienia i płynięcia kruszywa *KNaPI* jest wyższa od temperatur charakterystycznych kruszyw *KK*.
- Otrzymane wartości parametrów fizycznych i mechanicznych kruszyw modyfikowanych zużyтыми sorbentami mineralnymi wskazują, że można je zastosować jako izolację termiczną, w ogrodnictwie, w geotechnice oraz w budownictwie.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach Programu Badań Stosowanych PBS1/A2/7/2012 oraz projektu IPBU.01.01.00-06-570/11-00.

Literatura

- 1 Decler J., Viaene W. Rupelian boom clay as raw material for expanded clay manufacturing. *Applied Clay Science* 8 (1993) 111-128.
- 2 Dermirdag S., Gunduz L. Strength properties of volcanic slag aggregate lightweight concrete for high performance masonry units. *Construction and Building Materials* 22 (2008) 2269-2275.
- 3 UNE-EN 13055-1. Kruszywa lekkie. Część 1: Kruszywa lekkie do betonu, zaprawy i rzadkiej zaprawy; 2003.
- 4 Bodycomb F.M., Stokowski S.J. *Construction uses-insulation, Industrial minerals and rocks*. London: SME 2000.
- 5 Fakhfakh E., Hajjaji W., Medhioub M., Rocha F., López-Galindo A., Setti M. Effect of sand addition on production of lightweight aggregates from Tunisian smectite-rich clayey rocks. *Applied Clay Sciences* 35 (2007) 228-237.
- 6 Gonzáles-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M., Luque F.J., Barrenechea J.F. Microstructure and mineralogy of lightweight aggregate produced from washing aggregate sludge, fly ash, and used motor oil. *Cement & Concrete Composites* 32 (2010) 694-707.
- 7 Kralj D. Experimental study of recycling lightweight concrete with aggregates containing expanded glass. *Process Safety and Environmental Protection* 87 (2009) 267-273.
- 8 Wei Y.-L., Lin Ch.-Y., Ko K.-W., Wang H.P. Preparation of low water-sorption lightweight aggregates from harbor. *Marine Pollution Bulletin* 63 (2011) 135-140.
- 9 Sokolova S.N., Vereshagin V.I. Lightweight granular material from zeolite rocks with different additives. *Construction and Building Materials* 24 (2010) 625-629.
- 10 Kockal N.U., Ozturan T. Durability of lightweight concretes with lightweight fly ash aggregates. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 1430-1438.
- 11 Chen H.J., Wang S.Y., Tang C.W. Reuse of incineration fly ashes and reaction ashes for manufacturing lightweight aggregate. *Construction and Building Materials* 24 (2010) 46-55.
- 12 Anderson M., Skerratt R.G. Variability study of incinerated sewage sludge ash in relation to future use in ceramic brick manufacture. *British Ceramic Transactions* 102 (3) (2003) 109-113.
- 13 Franus W., Franus M., Latosińska J., Wójcik R. The use of spent glauconite in lightweight aggregate production. *Boletín De La Sociedad Espanola De Cerámica Y Vidrio* 50/4 (2011) 193-200.
- 14 Król M., Mozgawa W., Pichór W. Immobilizacja kationów metali ciężkich w materiałach wypalanych na bazie smektytu i zeolitu naturalnego. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials* 62 (2) (2010) 218-223.
- 15 Mozgawa W., Król M., Pichór W. Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2-3) (2009) 1482-1489.
- 16 Gonzáles-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M. Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2801-2812.

- 17 Libre N.A., Shekarchi M., Mahoutian M., Soroushian P. Mechanical properties of hybrid fiber reinforced lightweight aggregate concrete made with natural pumice. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2458–2464.
- 18 Chałupnik S., Franus W., Wysocka M., Gzyl G. Application of zeolites for radium removal from mine water. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 7900–7906.
- 19 UNE-EN 1097-3. Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Part 3: Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości; 2000.
- 20 UNE-EN 1097-6. Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Część 6: Oznaczanie gęstości ziaren i nasiąkliwości; 2000.
- 21 UNE-EN 1367-1. Badania właściwości cieplnych i odporności kruszyw na działanie czynników atmosferycznych. Part 1: Oznaczanie mrozoodporności.
- 22 Riley C.H. Relation of chemical properties to the bloating of clay. *Journal of American Ceramic Society* 34(4) (1950) 121–128.
- 23 Franus W., Wdowin M., Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Mineral Resources Management* 26(4) (2010) 133–148.
- 24 Franus W. Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash. *Polish Journal of Environmental Studies* 21(2) (2012) 337–343.
- 25 Wdowin M., Franus M., Panek R, Bandura L, Franus W; 2014: The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy* - DOI 10.1007/s10098-014-0719-6.
- 26 Wdowin M., Franus W., Panek R. Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO₂ capture. *Fresenius Environmental Bulletin* 21/12 (2012) 3726–3734.
- 27 Franus W, Dudek K. Clay minerals and clinoptilolite of Variegated Shales Formation of the Skole Unit. *Polish Flysch Carpathians. Geologica Carpathica* 50 (1999) 23–24.
- 28 Stagemann J.A., Cot'e P.L. A proposed protocol for evaluation of solidified wastes. *Science of the Total Environment* 178 (1996) 103–110.

Properties of the lightweight aggregate modified with the spent zeolite sorbents after sorption of diesel fuel

Małgorzata Franus¹, Lidia Bandura²

^{1,2} *Department of Geotechnics, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: ¹m.franus@pollub.pl, ²l.bandura@pollub.pl*

Abstract: The paper presents the possibility of modification of the lightweight aggregate with mineral sorbents after sorption of petroleum substances. The aggregate is obtained with the plastic method by burning at 1170°C. Evaluation of the physical and mechanical properties was based on the parameters such as specific gravity, bulk density and volumetric density, porosity, water absorption, frost resistance and resistance to crushing. The investigated properties indicate that the resulting lightweight aggregate with the addition of used sorbents meets the basic requirements for the lightweight aggregates used in construction.

Keywords: clinoptilolite, Na-P1, petroleum substances, lightweight aggregate

