

Francisca Puertas<sup>1</sup>, Celia Varga<sup>1</sup>, Maria del Mar Alonso<sup>1</sup>, Maria Aranzazu Diaz-Bautista<sup>2</sup>,  
Serafin Lizarraga<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Cements and Recycling Materials Department, Eduardo Torroja Institute for Construction Science (IETcc-CSIC), Madrid, Spain

<sup>2</sup>Grupo Cementos Portland Valderrivas (GPCV), Spain

<sup>3</sup>Cement International Technologies (CIT), Spain

## Nowa technologia otrzymywania alternatywnych dodatków pucolanowych do produkcji cementu portlandzkiego z materiałów odzyskiwanych ze składowisk odpadów

### New technology for alternative pozzolanic additions for Portland cement from abandoned landfills

**Słowa kluczowe:** alternatywny materiał pucolanowy, popioły lotne, składowisko, właściwości, pucolanowość, emisja CO<sub>2</sub>

**Keywords:** Alternative pozzolanic materials, fly ashes, landfills, characterization, pozzolanicity, CO<sub>2</sub> emissions

#### 1. Wprowadzenie

Budownictwo ma podstawowe znaczenie dla rozwoju gospodarczego. Najbardziej trwałym i znaczącym materiałem konstrukcyjnym jest beton, a jego podstawowy składnik, jakim jest cement przyczynia się do około 7% światowej emisji antropogenicznego CO<sub>2</sub> (1). Producenci cementu portlandzkiego, który z uwagi na czynniki ekonomiczne, środowiskowe i surowcowe, stał się tak powszechnym, niemającym równych sobie produktem, muszą zmierzyć się z wyzwaniem, jakim są zmiany klimatyczne związane z efektem cieplarnianym, w tym wypadku wynikającym z emisji gazu cieplarnianego CO<sub>2</sub>; zakłócona tu została pewna równowaga. Oczywiście przemysł cementowy dąży do tego, aby produkcja cementu spełniała wymogi ochrony środowiska, optymalizując technologię, modernizując się bezustannie, inwestując w takie działania, które zmniejszają niekorzystny wpływ na środowisko i włączając do procesu produkcyjnego materiały uboczne innych przemysłów.

Tak więc przemysł ten pracuje na rzecz zrównoważonego rozwoju. Tematyka licznych publikacji (2-6) dotyczy zagadnień związanych z rolą przemysłu cementowego w zmniejszaniu szkodliwych emisji. W celu obniżenia emisji CO<sub>2</sub> różne scenariusze prowadzą do podobnych konkluzji i wytyczenia strategii działania obejmujących następujące zagadnienia: a) zastąpienie klinkieru przez dodatki mineralne takie jak pucolany i żużel wielkopiecowy; b) zmniejszenie zużycia energii w procesach wytwarzania cementu; c) zastosowanie paliw alternatywnych; i d) rozwój produkcji cementów „ekologicznych” o niskiej lub zerowej zawartości klinkieru.

Jednym z materiałów pucolanowych stosowanych w tym celu jest krzemionkowy popiół lotny, odpad z elektrowni opalanych

#### 1. Introduction

Construction is an activity essential to economic development. The most durable and economically viable construction material is concrete, whose main industrial component, cement, is characterised by its significant contribution - around 7% of the worldwide total - to anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions (1). The equilibrium among economic, environmental and raw material-related factors that once made Portland cement a highly competitive product has been upset by the awareness of the effect of greenhouse gases, in this case CO<sub>2</sub>, on climate change. The cement industry strives to make cement manufacture compatible with protection of the environment, optimising facility performance by continually improving and modernising its facilities, investing in means to lower environmental impact and adapting its productive process to recycle waste generated by other industries.

The industry is, then, working toward sustainable development. A number of studies (2-6) have focused on the potential for reducing cement industry emissions. While addressing different scenarios, they have drawn similar conclusions and consolidated strategies for lowering CO<sub>2</sub> emissions: a) replacement of clinker with mineral additions such as pozzolans or blast furnace slag; b) enhancement of the energy efficiency of cement manufacture; c) use of alternative fuels; and d) development of more eco-efficient cements with low or nil Portland cement content.

One of the pozzolans used for this purpose is siliceous fly ash, a by-product of coal-fired power generation. Its constituents include reactive silica and alumina, along with minority components, that form very fine vitrified spheres (cenospheres) (7, 8). Its standard use as a cement addition is beneficial for technical, economic and

węglem. Jego skład chemiczny obejmuje reaktywną krzemionkę i tlenek glinu, które, wraz z innymi składnikami tworzą fazę szklistą w postaci bardzo drobnych kulistych ziaren i tzw. cenosfer (7, 8). Jego zastosowanie jako składnika cementu jest korzystne ze względów technologicznych, ekonomicznych, jak również z punktu widzenia ochrony środowiska. Popiół musi spełniać wymagania EN-197-1:2011 (9). Wpływ popiołu na hydratację cementu można podsumować w sposób następujący:

- Wodorotlenek wapnia, powstający podczas hydratacji krzemianów wapnia, reaguje z aktywną krzemionką i tlenkiem glinu tworząc uwodnione krzemiany i gliniany wapnia, podobne do produktów hydratacji cementu portlandzkiego (reakcja pucolanowa).
- Produktem reakcji pucolanowej jest nowa, żelowa faza C-S-H, charakteryzująca się mniejszym stosunkiem Ca/Si, niż faza C-S-H powstająca jako produkt hydratacji krzemianów w cemencie portlandzkim. Skład chemiczny i struktura nowej fazy C-S-H nadają jej dużą odporność na działanie czynników chemicznych i trwałość. Mała rozpuszczalność żelu, jak również znaczący udział w zmniejszeniu porowatości betonu, podnoszą odporność betonu na agresję różnego rodzaju środowisk, szczególnie siarczanów, odporność na działanie karbonatyzujące środowiska, jak również ograniczają dyfuzję chlorków (10-22).
- Kuliste cenosfery pełnią w zaczynie cementowym rolę plastifikatorów, bez zwiększania wodożądności, przy założonej urabialności zaczynu.

W normie europejskiej EN 197-1: 2011 udział odpadu, jakim jest popiół lotny, ograniczono do materiałów pochodzących z elektrostatycznego i mechanicznego odpylania gazów odlotowych z palenisk opalanych pyłem węglowym. Ten typ materiału wykazuje pewne cechy negatywne (13), a mianowicie:

- Jego jakość ulega pogorszeniu z uwagi na wprowadzanie w energetyce paliw z innych źródeł; trudno przewidzieć, jaka będzie w przyszłości podaż tego materiału, ile elektrowni będzie go jeszcze dostarczać.
- Charakterystyka popiołów jest zróżnicowana, w zależności od technologii spalania, sposobu odpylania i technik przygotowania paliwa (z uwzględnieniem np. recyklingu). Wszystkie te czynniki uniemożliwiają generalizację i opracowanie jednolitej charakterystyki odpadu.

W ciągu kilku ostatnich dekad 22 hiszpańskie elektrownie opalane węglem dostarczały rocznie prawie 1 milion ton popiołów i żużla (14). W 2010 roku w Europie (dane za lata następne nie zostały jeszcze opublikowane) produkcja popiołów i żużli wyniosła 32, miliony ton, z czego 31,6 miliona stanowił popiół lotny (15).

W XX wieku energetyka przyczyniła się do powstania składowisk odpadów o różnym charakterze. Wiele z nich zawiera materiały niebezpieczne, które przez cały czas oddziałują na środowisko naturalne. Większość popiołów ze spalania węgla po prostu składowano. W Hiszpanii każda elektrownia ma własne składowisko, część zgromadzonych tam materiałów może wykazywać

environmental reasons, albeit subject to the requirements laid down in European standard EN-197-1:2011 (9). These particles affect cement in essentially three ways.

- The calcium hydroxide, generated during calcium silicate hydration, combines with the active silica and alumina in the ash to yield calcium silicate and aluminate hydrates similar to the ones formed in conventional cement hydration (pozzolanicity).
- The result of that pozzolanic reaction is a new C-S-H gel characterised by a lower Ca/Si ratio than the C-S-H gel forming when the silicates in Portland cement clinker are hydrated. The composition and structure of the new C-S-H gel afford the resulting paste greater chemical resistance and durability. The low solubility of this gel, as well as the refinement of concrete porosity, raise concrete resistance to all manner of aggressive agents, specially sulfates and carbonation, while also hindering chloride penetration and diffusion (10-12).
- With their spherical shape, cenospheres behave like cement paste fluxes without raising the water demand for a given workability.

European standard EN 197-1:2011 limits the use of industrial by-products such as fly ash as cement additions to materials obtained by the electrostatic or mechanical precipitation of the gas-borne powdery particles in furnaces fuelled with pulverised coal. Drawbacks have been identified (13) to this type of waste, including:

- Its possible depletion in light of the switch to other sources of fuel in the energy industry, where the number and future capacity of coal-fired steam plants is difficult to predict.
- Its non-uniform characteristics, which vary with the combustion technology used, the nature of the coal, the smoke cleaning process and pre-incineration procedures (recycling, composting or both). All of this hampers any generalisation of the ultimate characteristics of the waste.

For the last few decades, Spain's 22 coal-fired plants have generated under 1 million tonnes of fly ash and slag per year (14). In Europe in 2010, the latest year for which data are available (15), ash and slag production amounted to 32 million tonnes, 31.6 million tonnes of which consisted of fly ash.

In the twentieth century, the worldwide power industry generated landfills of varying characteristics, many of which contain pollutants, some hazardous, that continue to impact the environment. Most of the fly ash resulting from coal combustion in power plants has simply been stockpiled. In Spain, specifically, each steam power plant has a landfill, some of whose materials may be pozzolanic. According to several inventories and catalogues (16), anywhere from 13000 to 20000 abandoned power plant and mining landfills are scattered across the country. The environmental problems posed are of deep concern to the Spanish Directorate General of Industry, Energy and Mines, which has recommended that project briefs and projects should be drawn up to restore the land affected and research should be conducted into reusing these materials for energy or geomechanical purposes. These recommendations are in line with other recent social and economic studies (17-20) on

właściwości pucolanowe. Według licznych zestawień (16), w całym kraju jest od 13000 do 20000 opuszczonych ciepłowni i składowisk odpadów górniczych. Problemy, jakie stwarzają one z punktu widzenia ochrony środowiska, hiszpańska Dyrekcja Generalna ds. Przemysłu, Energii i Górnictwa traktuje bardzo poważnie i dlatego zleca opracowywanie projektów, których celem jest rekultywacja terenów, jak również badania nad wykorzystaniem materiałów ze składowisk z odzyskiem energii, dla celów geoinżynierii, itp. Inicjatywie tej towarzyszą opracowania ekonomiczne i socjologiczne (17-20) poświęcone „rozwojowi górnictwa składowisk” ELFM. Hasło to łączy działania na rzecz waloryzacji opuszczonych „historycznych” składowisk nie tylko w sferze ekonomicznej, ale też społecznej i środowiskowej (od odpadu do materiału, od odpadu do energii). Projekt ma też dostarczyć metod w celu oceny korzyści ekonomicznych proponowanych technologii, opracowywania rozwiązań prawnych i marketingu.

Przedstawione badania miały na celu opracowanie metody odzysku i uszlachetniania materiałów pucolanowych ze składowiska przy elektrowni opalanej węglem w celu ich wprowadzenia jako dodatków do cementu. Proponowane rozwiązanie ma prowadzić do zaoszczędzenia zasobów naturalnych. Dalsze badania mają doprowadzić do likwidacji składowisk i uzyskania związanych z tym korzyści ekonomicznych, społecznych, jak również do poprawy warunków środowiskowych. Proponowane metody mogą być przyjęte w odniesieniu do składowisk istniejących wszędzie.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Składowisko odpadów przy elektrowni

Składowisko wybrane dla celów prezentowanego opracowania zlokalizowane jest w Hiszpanii w prowincji Teruel. Elektrownia działała tu w latach 1952-1982, a na składowisku gromadzono odpady w postaci popiołów i żużli paleniskowych. Niedostatecznie efektywna technologia spalania doprowadziła do tego, że zawartość pozostałego, niespalonego węgla w odpadach jest wysoka. Ilość odpadów na składowisku szacowana jest na ponad milion ton.

### 2.2. Zakład - laboratorium frakcjonowania odpadów na składowisku

Przeróbkę materiału rozpoczęto od wstępnego przesiewania. Nadziarno po przesiewaniu, to znaczy frakcję o wielkości ziaren powyżej 10 mm oznaczono jako **frakcja A**. Materiał ten pozostawiono do dalszego wykorzystania. Podziarno umieszczono w eksykatorze w celu usunięcia wilgoci i wydzielenia poszczególnych ziaren. Po wysuszeniu przesiewanie powtórzono. Materiał ten stanowi **frakcję B**.

Ponieważ materiał otrzymany w tym drugim etapie zawierał ziarna o wielkości < 1 mm, dalsze przesiewanie uznano za nieefektywne. Eksperymentem w skali laboratoryjnej objęto więc wydzieloną i odseparowaną frakcję materiałów ze składowiska o wielkości ziaren < 1 mm. Instalację o wielkości 3,5 x 2 m (rysunek 1) wyposażono w następujące urządzenia:

enhanced landfill mining (ELFM), a term meaning action to valorise waste in historically abandoned landfills not only economically, but also from the perspective of social and environmental benefits. ELFM includes the valorisation of historic waste (waste-to-material and waste-to-energy) and proposes a methodology to assess the economic benefits to be gained from this technology-, legislation- and marketplace-driven practice.

The present study aimed to develop a methodology for recovering and valorising pozzolanic materials from steam plant landfills for reuse as additions in cement manufacture. A procedure is proposed for valorising landfill fly ash and other pozzolanic materials with a view to preserving natural resources. Future studies along these lines may contribute to the disappearance of such landfills, with the concomitant environmental, social and economic benefits. The methodology proposed should be applied in different landfills in the world.

## 2. Experimental section

### 2.1. Pilot steam plant landfill

The landfill chosen for this study is located in the Spanish province of Teruel). Coal combustion waste, primarily fly ash and slag, was deposited in the landfill while the plant was in operation (1952-1982). The scantily efficient combustion technology used at the plant generated a high percentage of unburnt carbon. The landfill is estimated to contain over one million tonnes of material.

### 2.2. Laboratory-scale plant to fraction landfill materials

The process proposed began with initial sieving. The material retained after dynamic sieving, i.e., particles over 10 mm, was labelled **fraction A**. This material was deposited in piles for later use. The material passing through the sieve was placed in a desiccator to eliminate the moisture and separate the material into loose particles. After drying it was re-sieved. The material retained constituted **fraction B**.

Inasmuch as the material obtained in this second step had a particle size of < 1 mm, further sieving would have been inefficient. A laboratory-scale multi-phase method was therefore designed and optimised to separate and collect landfill materials < 1 mm in size. The 3.5 x 2-m plant (Fig. 1) was fitted with the following:

- 1) 30-kg/hour hopper
- 2) 150-L ball mill
- 3) 0- to 1 300-rpm separator
- 4) 12-bag filter and a speed selector
- 5) 10-kg/h coarse material return facility
- 6) Fines collection system
- 7) Coarse materials collector

The process for separating and collecting the fractions was as follows: The material was fed through the hopper [1] to the mill [2] for de-compaction and from there to the separator [3] where it was

- 1) Kosh samowyladowczy o wydajności 30 kg/h
- 2) Mlyn kulowy 150 L
- 3) Separator o prędkości obrotowej do 300 obr./min
- 4) Filtr workowy (12 worków, z systemem rozprawdzania)
- 5) Urządzenie zawierające nadziarno, o wydajności 10 kg/h
- 6) Zbiornik do odbioru i magazynowania przesiewu
- 7) Zbiornik do odbioru i magazynowania nadziarna

Separacja i odbiór materiału przeprowadzane były w następujący sposób: Materiał podawano poprzez kosh samowyladowczy [1] do mlyna [2], w celu dezintegracji, a następnie do separatora [3], gdzie rozdział następował przy zmianie prędkości obrotowej. Podziarno kierowano na filtr [4], a frakcję grubą zawracano do mlyna [5]. W procesie tym wydzielana była **frakcja C**, o wielkości ziaren od 1 mm do 100  $\mu\text{m}$ , którą gromadzono w rurze odlotowej [7]. Najdrobniejszy materiał (**frakcja D**), o wielkości ziaren poniżej 100  $\mu\text{m}$ , zbierano w pojemniku pod filtrem [6].

### 2.3. Materiały

Materiały po separacji obejmowały następujące frakcje ziarnowe (rysunek 2):

- frakcja A > 10 mm
- frakcja B = 1-10 mm
- frakcja C = 1 mm - 100  $\mu\text{m}$
- frakcja D < 100  $\mu\text{m}$ .

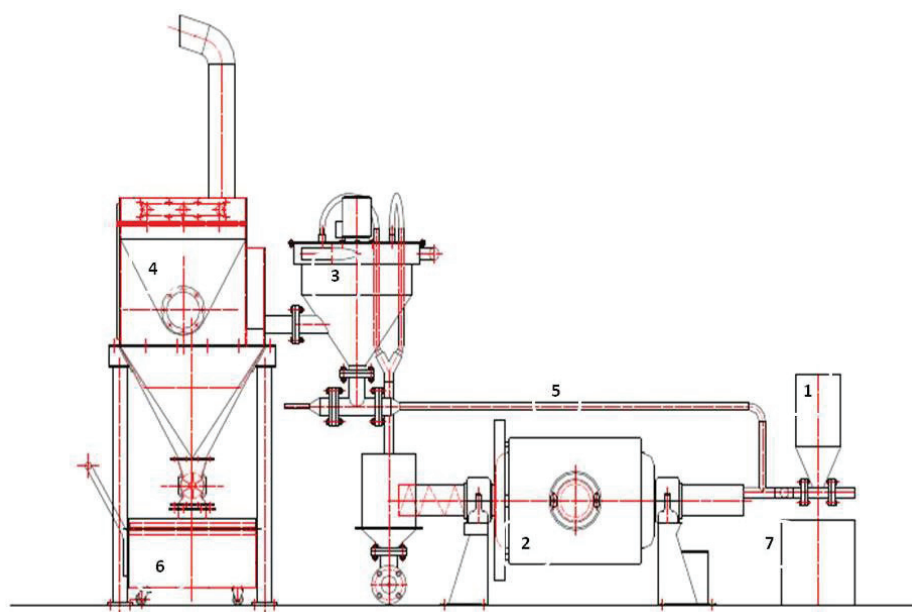
Przed badaniami właściwości próbki poszczególnych frakcji starannie mieszano i dzielono na cztery porcje, aby materiał analizowany był jak najbardziej reprezentatywny. Próbki następnie mielono i przesiewano tak, aby całość przechodziła przez sito 45  $\mu\text{m}$ , co jest uzianiem wymaganym w niektórych badaniach (charakterystyka mineralogiczna).

W badaniach zastosowano też cement portlandzki CEM I 42,5 R/SR (oznaczony dalej jako CEM I), o powierzchni właściwej 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  według Blaine'a, jak również popiół lotny (FA) z elektrowni Puente Nuevo w Hiszpanii (prowincja Cordoba), traktowany jako materiał kontrolny, stosowany w cementowniach do produkcji cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A-V i CEM II/B-V.

### 2.4. Metody badań

- Skład chemiczny materiału

Skład chemiczny próbek frakcji od A do D, cementu CEM I i popiołu lotnego kontrolnego (FA) oznaczano metodą rentgenografii fluores-



Rys. 1. Instalacja pilotowa frakcjonowania odpadów na składowisku

Fig. 1. Pilot plant for fractioning landfill waste

fractioned by varying the speed. The finer particles were fed into the filter [4] and the coarse particles returned to the mill [5]. This process yielded **fraction C**, which, with a particle size of 1 mm to 100 microns, was collected in the coarse material return pipe [7]. The finest material (**fraction D**), with a particle size of under 100  $\mu\text{m}$ , was accumulated in the container under the filter [6].

### 2.3. Materials

The samples analysed after separation included (Fig. 2):

- fraction A > 10 mm
- fraction B = 1-10 mm
- fraction C = 1 mm - 100  $\mu\text{m}$
- fraction D < 100  $\mu\text{m}$ .

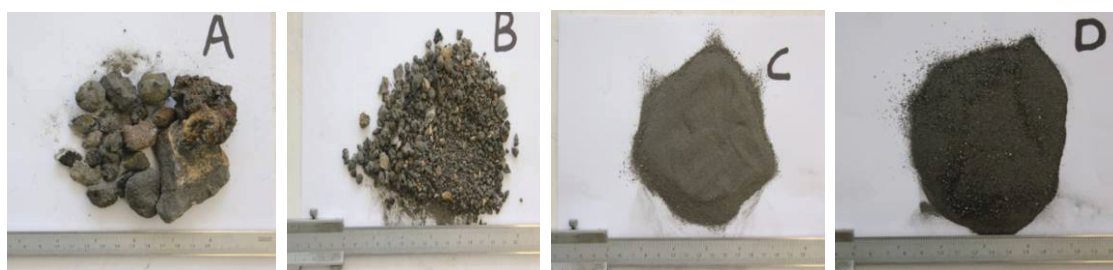
Prior to characterisation each fraction was mixed thoroughly and divided into four aliquots to select samples as representative as possible. These samples were subsequently ground and sieved to a size of under 45  $\mu\text{m}$ , the particle size required for some of the tests conducted (mineralogical characterisation).

Cementos Portland Valderrivas supplied CEM I 42.5 R/SR cement (CEM I) with a Blaine specific surface of 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  for the trials, as well as a control fly ash (FA) from a steam power plant at Puente Nuevo in the Spanish province of Cordoba, routinely used at the cement plant to prepare CEM II/A-V and CEM II/B-V cements.

### 2.4. Procedures

- Chemical composition

The chemical composition of fractions A to D, CEM I and the control fly ash (FA) were determined with X-ray fluorescence (XRF) on a PHILIPS PW-1404 analyser. The samples were dissolved in a heated  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1:3, v:v) solution for ICP-OES determination



Rys. 2. Próbkki poszczególnych frakcji od A do D

Fig. 2. Appearance of fractions A to D

scencyjnej (XRF) przy pomocy analizatora PHILIPS PW-1404. Próbkki roztworzano też w gorącym roztworze kwasów  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (stosunek objętościowy 1: 3), aby określić zawartości składników akcesorycznych metodą ICP – EOS (aparatura LEEMAN INC.). Zawartość reaktywnej krzemionki w popiołach (Frakcje A – D, próbka kontrolna popiołu) oznaczono według wskazań normy UNE-EN 196-2 (21). Straty prażenia określano na podstawie przepisów normy hiszpańskiej UNE-32-004-84 (22). Udział niespalonego węgla (dla frakcji D z węglem) oznaczano jako straty prażenia na 200-gramowych próbkach prażonych w piecu, przy wzroście temperatury od 20 do  $500^\circ\text{C}$  w czasie 30 min., a następnie do  $815^\circ\text{C}$  w ciągu 60 min., w której to temperaturze próbki wygrzewano przez 60 min.

– Pomiar uziarnienia

Rozkład wielkości ziaren we frakcjach A i D określano (lub potwierdzano) metodą przesiewania przez zestaw sit i poprzez pomiary granulometrem laserowym SYMPATEC Helos 12K, analizując zawiesiny próbek w alkoholu izopropylowym (czas ekspozycji 15 s), poddawane uprzednio działaniu ultradźwięków w ciągu 60 s.

– Badania składu mineralnego i mikrostruktury

Frakcje A i D poddano badaniom składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (dyfraktometr BRUKER AXL D8 wyposażony w detektor Lynxeye do pomiarów ultraszybkich, lampę z antykatafordą miedzianą, bez monochromatora oraz metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (spektrometr NICOLET 6700); próbki pastylkowano z KBr (1 mg na 300 mg KBr). Widma rejestrowano w zakresie  $4\ 000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ .

Morfologię próbek oceniano na podstawie obserwacji pod elektronowym mikroskopem skaningowym (HITACHI S-4800), wyposażonym w analizator dyspersji promieniowania rentgenowskiego w celu określenia składu chemicznego *ad hoc* (urządzenie z detektorem krzemowo – litowym; oprogramowanie BRUKER Spirit 1.9).

– Aktywność pucolanowa (Metoda Frattini) (według normy EN-196-5:2011) (23)

Badaniom aktywności pucolanowej poddawano mieszanki cementu CEM I i frakcji odpowiednio A, B, C i D o stosunku masowym 75/25. Próbkę Du bez pozostałości niespalonego węgla badano również tą metodą.

of the minority elements on a LEEMAN INC. direct reading echelle ICP-EOS. The reactive silica content in the FA and fractions A to D was found as specified in Spanish and European standard UNE-EN 196-2 (21). Loss on ignition of each fraction was found as described in Spanish standard UNE-32-004-84 (22). The proportion of unburnt carbon (for obtaining D-u fraction) was found by placing 200-g samples from each fraction in a kiln, ramping the temperature first from the ambient 20 to  $500^\circ\text{C}$  in 30 min and then to  $815^\circ\text{C}$  in 60 min, after which it was fired at the latter value for 60 min.

– Surface characterisation

Particle size distribution in fractions A to D was determined (or confirmed) by: differential sieving with sets of sieves and on a SYMPATEC Helos 12K laser beam diffractometer, analysing the samples, suspended in isopropyl alcohol, for 15 s after exposure to ultrasonic waves for 60 s.

– Mineralogical and microstructural characterisation

Fractions A to D were characterised mineralogically using two techniques: X-Ray Diffraction (XRD) on a BRUKER AXL D8 Advance diffractometer fitted with a Lynxeye X-ray detector for ultrafast diffraction measurements and a 2.2-kW copper anode with no monochromator, scanning across ( $2\theta$ ) 5 to  $60^\circ$ ; and by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy on a NICOLET 6700 Thermo Scientific spectrometer, using KBr pellets (1 mg of sample pressed into 300 mg of KBr) and recording the spectra after 64 scans in the  $4\ 000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$  range.

Sample morphology and elemental composition were analysed under a HITACHI S-4800 scanning electron microscope able to perform *ad hoc* chemical analyses via energy dispersive X-rays with a silicon/lithium detector. BRUKER Spirit 1.9 software was used with this kit.

– Pozzolanic reactivity (Frattini Test) (European standard EN-196-5:2011) (23)

Pozzolanic reactivity trials were conducted on laboratory-prepared blends containing 75/25 %, respectively, of cement (CEM) and fraction A, B, C or D. Sample D-u (sample D treated to eliminate unburnt carbon) was also tested for reactivity with this method.

– Physical-chemical characterisation of cements (European standard EN-197-1:2011) (24)

– Badanie właściwości fizykochemicznych (według normy EN-197-1:2011) (24)

Badaniom poddawano mieszanki cementu CEM I oraz frakcji D, Du (bez pozostałości niespalonego węgla) i popiołu FA. Mieszanki te zawierały 75% cementu i 25% dodatku.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Skład chemiczny próbek

Wyniki analiz chemicznych pokazano w tabelicy 1. Z zestawienia tego wynika, że zawartości  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w próbkach można uszeregować w następujący sposób:  $A < B < C < D$ . Zawartość reaktywnej krzemionki, która decyduje o aktywności pucolanowej również zmienia się w ten sposób i jest największa w przypadku frakcji D. Spodziewano się, że frakcja ta okaże się najbardziej reaktywna.

Wysokie zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odbiegają od przedstawionego wyżej porządku  $A > B > C > D$ . Zawartości CaO są prawie identyczne (2,5-3,5%). Dużą zawartością  $\text{SO}_3$  na poziomie 8,8% odznacza się próbka A. Składniki akcesoryczne, zidentyfikowane metodą XRF

These trials were conducted on blends containing 75% CEM and 25% of fractions D, D-u or FA.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chemical composition of the samples

Table 1 gives the chemical composition of the materials. As the Table shows the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents in the samples were as follows:  $A < B < C < D$ . Reactive silica, which provides an indication of sample reactivity, also rose in that order. As the highest content was found in fraction D, it would initially be expected to be the most reactive sample.

While all samples exhibited a high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content, it declined in the following order:  $A > B > C > D$ . The CaO content was practically constant in the four samples (2.5-3.5 wt %). At 8.8 wt%, the  $\text{SO}_3$  content was particularly high in sample A. The minority components identified by XRF ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) and certain trace elements were also present in similar proportions in the four samples. Another prominent finding was the high loss on ignition (LoI) observed in all the samples (over 14 wt % in sample D).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU CEM I, POPIOŁU FA I FRAKCJI A – D BADANYCH ODPADÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF CEM I, FA AND FRACTIONS A-D

Składnik, % masowe Element, % by mass	A	B	C	D	CEM I	FA
$\text{SiO}_2$ całkowity/total	24.96	35.15	34.31	36.46	20.92	41.90
$\text{SiO}_2$ reaktywny* / reactive*	12.30	15.50	11.30	16.00	–	33.60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.96	22.67	23.13	25.24	3.92	22.08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	27.23	17.86	15.26	14.67	4.03	21.94
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	–	–
MgO	0.53	0.60	0.57	0.67	1.68	1.07
CaO	2.73	2.76	2.52	3.34	62.81	6.42
Niezwiązany Free CaO	0.20	0.20	0.29	0.26	0.7	0.45
$\text{Na}_2\text{O}$	0.08	0.04	0.06	0.08	0.23	1.54
$\text{SO}_3$	8.87	2.79	2.85	3.20	3.33	0.87
$\text{K}_2\text{O}$	1.22	1.16	1.20	1.31	0.52	0.29
$\text{TiO}_2$	0.64	0.82	0.72	0.74	0.13	0.31
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.09	0.09	0.10	0.10	–	–
Straty prażenia** / LoI**	17.32	16.00	19.26	14.15	2.60	1.11
Pierwiastek śladowy / Trace element	ppm	ppm	ppm	ppm		
F	–	–	–	–	–	–
Cl	52	87	96	49	0.01%	0.05%
V	159	180	222	199	149	303
Ce	316	252	199	138	–	–
Pb	–	2	3	6	4	102
Cs	–	–	–	–	–	–
Ni	80	69	66	52	66	206

\*Reaktywny  $\text{SiO}_2$  oznaczony według normy EN-196-2

\*\*Straty prażenia oznaczone według normy hiszpańskiej UNE 32-004-84

\*Reactive  $\text{SiO}_2$  found as described in European standard EN-196-2

\*\*LoI: loss on ignition found as described in Spanish standard UNE 32-004-84

(MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) i niektóre pierwiastki śladowe obecne są w podobnych proporcjach we wszystkich czterech próbkach. Zwraca uwagę wysoki poziom strat prażenia we wszystkich próbkach (ponad 14% w próbce D).

Tablica 2 przedstawia zestawienie metali ciężkich w próbkach od A do D; nie ma tu większych różnic.

### 3.2. Charakterystyka składu ziarnowego

Wyniki analiz składu ziarnowego frakcji A i B podano w tablicy 3. W obydwu przypadkach stwierdzono obecność ziaren mniejszych niż zakładano przy separacji, to znaczy <10 mm w próbce A i <1 mm odpowiednio w próbce B. Słaba kohezja charakteryzująca materiał próbek doprowadziła do ich dezintegracji podczas kwartowania i przesiewania, stąd odstępstwo od zakładanych wielkości ziaren dla poszczególnych frakcji.

Rozkład wielkości ziaren w próbkach C i D przedstawiono na rysunku 3 oraz w tablicy 4. Ponad 86% frakcji C stanowią ziarna o średnicach mniejszych od 1 mm, a 6% nie przekracza 100 μm. Jest to, jak w przypadku poprzednim, skutek słabej kohezji charakteryzującej materiał próbek, w wyniku której nastąpiła ich dalsza dezintegracja podczas kwartowania. Ponad 87% ziaren frakcji D charakteryzuje się średnicą mniejszą niż 90 μm, jak zakładano podczas frakcjonowania.

### 3.3. Skład mineralny i mikrostruktura próbek

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono dyfraktogramy oraz widma w podczerwieni wszystkich czterech frakcji.

Znaczne podniesienie tła i garb w zakresie 2θ od 20° do 40° widoczne na wszystkich dyfraktogramach (rysunki 4a-d) wskazują na dużą zawartość substancji amorficznej. Zidentyfikowano również kilka faz krystalicznych. Są to, w kolejności ustalonej na podstawie szacowanej, malejącej zawartości: kwarc (SiO<sub>2</sub>) (JCPDS 46-1045), mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) (JCPDS 15-0776), hematyt (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (JCPDS 33-0664) getyt (FeO·OH) (JCPDS 29-0713) i gips (CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O) (JCPDS 33-0311). Obecność minerałów żelaza wprowadziła pewne przesunięcia na dyfraktogramach. Wysokości pików kwarcu i związków żelaza różnią się w przypadku poszczególnych próbek.

Obecność faz krystalicznych zidentyfikowanych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej potwierdzono również w badaniach spektroskopowych w podczerwieni (rysunki 5a-d). Widmo w podczerwieni próbki A wskazuje na większy udział faz krystalicznych, to znaczy, że udział substancji amorficznej jest mniejszy niż w próbkach B, C czy D. Kwarc zidentyfikowano na podstawie charakterystycznych pasm 1 090, 796-778 (dublet), 512 i 460 cm<sup>-1</sup>; mullit na podstawie pasm 920-915, 870-850, 560-550 i 450-430 cm<sup>-1</sup> (24). Pasma przypisywane minerałom żelaza pojawiały się w zakresach 560-550 i 474-467 cm<sup>-1</sup> (hematyt), a podwójne pasmo 912-882 i pojedyncze 812-793 cm<sup>-1</sup> oraz 599-578 cm<sup>-1</sup> przypisać należy getytowi (24, 25). Małe, wąskie pasmo 1 360 cm<sup>-1</sup> i słabe pasmo 665 cm<sup>-1</sup> oznaczają obecność Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (24, 25), niewykrytego metodą dyfraktometryczną, z uwagi na zbyt małą zawartość i podniesienie tła.

Tablica 2 / Table 2

WYNIKI OZNACZEŃ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH METODĄ ICP-ICP-OES CHEMICAL ANALYSIS OF FRACTIONS A TO D

Próbka, % mas. Sample, % by mass	A	B	C	D
Sr	0.030	0.031	0.037	0.041
Tl	<DT	<DT	<DT	<DT
Zn	0.009	0.013	0.014	0.017
Cu	0.006	0.008	0.008	0.007
Ba	0.029	0.041	0.031	0.033
Cr	0.010	0.013	0.013	0.011
Bi	0.029	0.037	0.032	0.037
Cd	<DT	<DT	<DT	<DT
Co	<DT	<DT	<DT	<DT

<DT: poniżej progu wykrywalności

DT: detection threshold

Table 2 lists the heavy elements present in samples A through D, in which no differences of note were observed.

### 3.2. Physical characterisation

The particle size results for samples A and B are given in Table 3: in both cases, the receivers contained particles smaller than the pre-established size (<10 mm in sample A and <1 mm in sample B). The scant cohesion characterising the samples led to their disaggregation during quartering and sieving, with the concomitant decline in particle size.

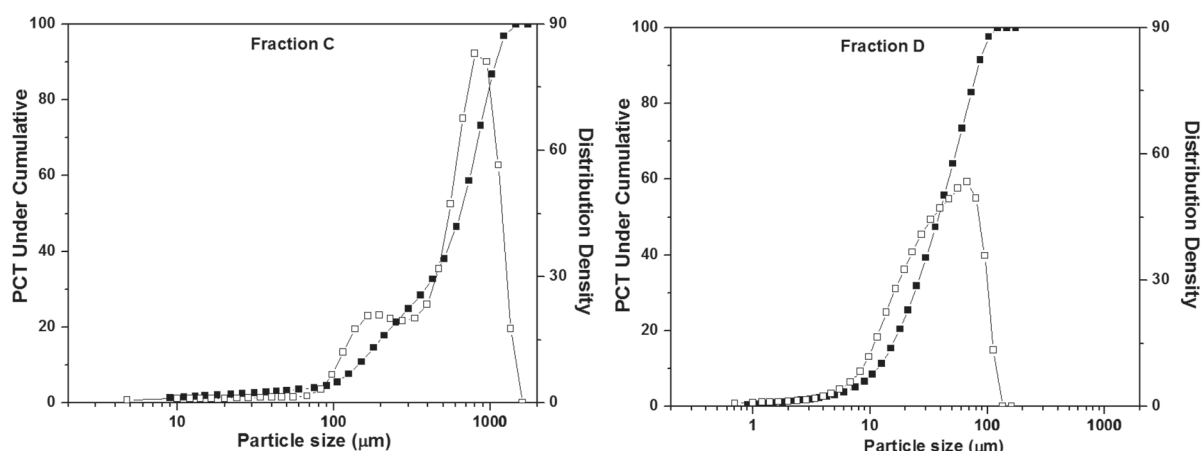
The particle size distribution for samples C and D is shown in Fig. 3 and Table 4. In fraction C, over 86% of the sample consisted of particles under 1 mm and 6% under 100 μm. This finding, as in the preceding case, was attributable to particle disaggregation during quartering, a result of scant cohesion. In sample D over 87% of the particles were smaller than 90 μm, as expected in light of the fractioning performed.

Tablica 3 / Table 3

ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN W PRÓBKACH A I B (METODA PRZESIEWANIA)

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN SAMPLES A, B (SET OF SIEVES)

	Średnica ziarna Mesh size	%
Frakcja Fraction A	40 mm	3.28
	20 mm	25.77
	16 mm	11.52
	10 mm	43.98
	Zbiornik/Receiver	15.41
Frakcja Fraction B	10 mm	0
	5 mm	21.65
	2 mm	30.76
	1 mm	21.65
	Zbiornik/Receiver	25.92



Rys. 3. Krzywe rozkładu wielkości ziaren dla próbek C i D

Fig. 3. Particle size distribution curves for samples C and D

Amorficzną substancję glinokrzemianową reprezentuje szerokie pasmo z położonym centralnie maksimum powyżej  $1020\text{ cm}^{-1}$  (patrz rysunek 6a – widmo próbki A), pochodzące od drgań rozciągających wiązanie Si-O. Pasma to widoczne jest jako garb na spektrogramach próbek B, C i D, podczas gdy bardziej amorficzna natura tych materiałów wynika z obecności szerokich pasm absorpcyjnych, nakładających się wzajemnie na siebie i tworzących pojedyncze, szerokie pasmo. Garb około  $1140\text{ cm}^{-1}$  i szerokie pasmo  $1110\text{ cm}^{-1}$  przypisać można wiązaniu S-O w grupach siarczanowych, z uwagi na występowanie w badanych odpadach gipsu, langbeinitu wapniowego i siarczanów żelaza; wszystkie te fazy wykryto w badanych próbkach (24, 25).

Zdjęcie dokumentujące obserwacje morfologii frakcji A pod mikroskopem skaningowym przedstawia obraz przeciętny próbki. Analiza w mikroobszarach ujawniła obecność głównie glinokrzemianów w warstwie powierzchniowej, jak również pewnych ilości Fe i S. Można zauważyć, że sporo żelaza zawierają kuliste ziarna o typowej dla popiołu lotnego morfologii.

Obraz próbki frakcji B pokazany jest na rysunku 7. Mikroanaliza potwierdziła obecność warstw Fe na warstwie glinokrzemianowej i na powierzchni cenosfer (rysunek 7a). Widoczne są też płytkowe kryształy gipsu (rysunek 7b).

Obraz próbki frakcji C pokazany jest na rysunku 8. Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej można wnioskować o znacznie mniejszej zawartości Fe niż w próbce A (rysunek 8b). W próbce wykryto też pozostałość niespalonego węgla oraz gips, podobnie jak w serii B.

Rysunek 9 przedstawia zdjęcie próbki D i mikroanalizy rentgenowskie EDS. Można zauważyć, że ziarna materiału są mniejsze i bardziej jednorodne pod względem wielkości niż w przypadku pozostałych frakcji. Więcej jest też ziaren kulistych, ale występują również gips i tlenki żelaza.

Tablica 4 / Table 4

ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN DLA PRÓBEK C I D  
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION FOR SAMPLES C AND D

Średnica ziarna Próbka C Particle size Sample C	%	Średnica ziarna Próbka D Particle size Sample D	%
<100 μm	5.55	<10 μm	1.30
<500 μm	38.10	<50 μm	5.61
<1 000 μm	86.86	<90 μm	87.24

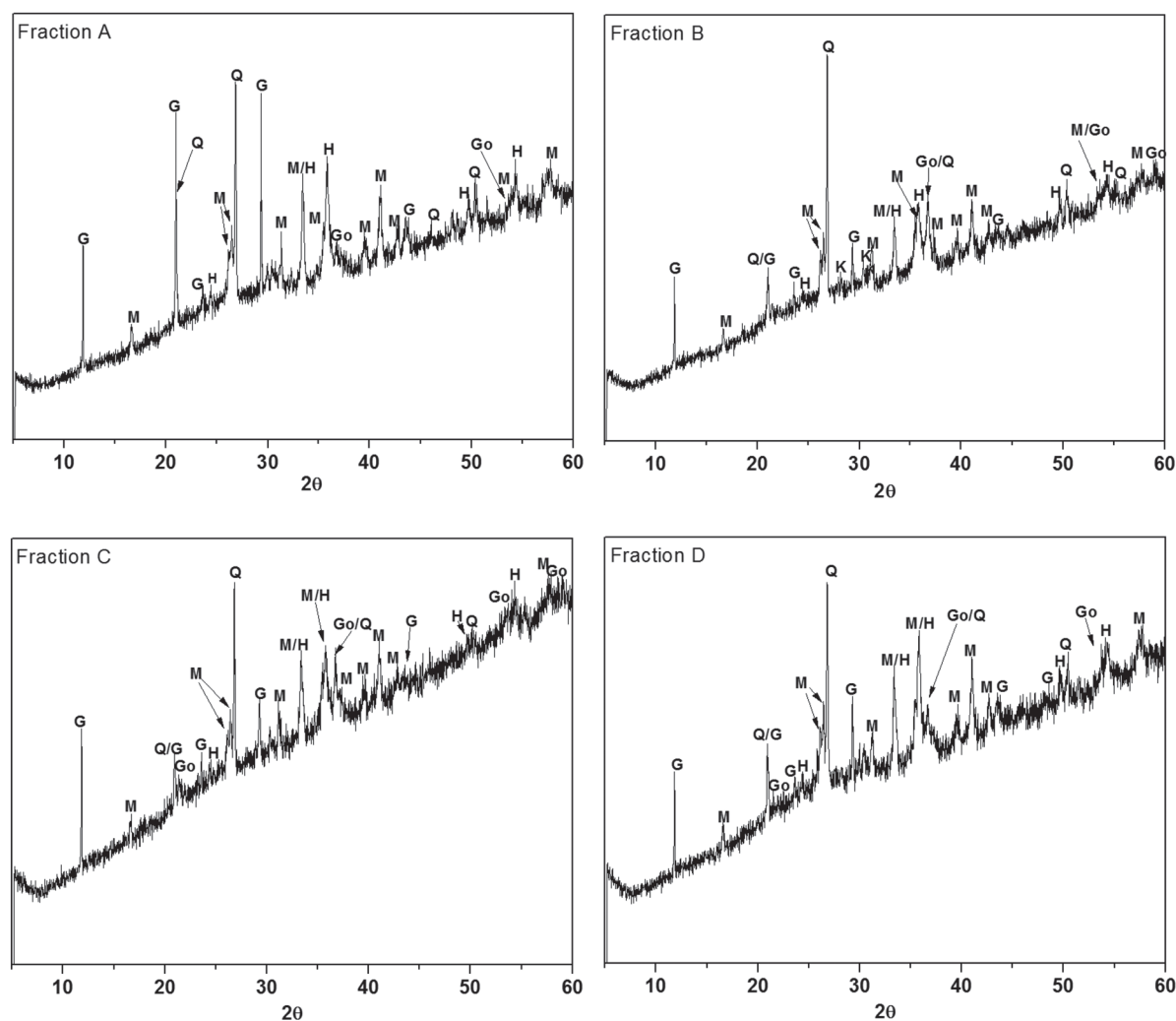
### 3.3. Mineralogical and microstructural characterisation of the samples

Figs. 5 and 6 reproduce the diffractograms and FTIR spectra, respectively, for the four fractions.

The significant rise in the baseline and the amorphous halo between  $2\theta\ 20^\circ$  and  $40^\circ$  on all the XRD patterns (Figures 4a-d) were indicative of the high amorphous content in the four materials. A number of crystalline phases were also identified. By order of abundance they included quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (JCPDS 46-1045), mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (JCPDS 15-0776), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (JCPDS 33-0664) goethite ( $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ) (JCPDS 29-0713) and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (JCPDS 33-0311). The presence of the iron minerals introduced a certain drift in the diffractogram. The quartz and high-Fe compound contents declined steadily from sample A to D.

The crystalline phases identified with XRD were also detected with FTIR (Figures 5a-d). The IR spectrum for sample A exhibited greater crystallinity, i.e., less amorphism, than samples B, C or D. Quartz was identified from its characteristic bands at  $1\ 090$ ,  $796\text{-}778$  (double),  $512$  and  $460\text{ cm}^{-1}$ ; and mullite from the bands at  $920\text{-}915$ ,  $870\text{-}850$ ,  $560\text{-}550$  and  $450\text{-}430\text{ cm}^{-1}$  (24). The bands identifying the iron minerals appeared at around  $560\text{-}550$  and  $474\text{-}467\text{ cm}^{-1}$  (hematite); and as a double band between  $912\text{-}882$  and single bands at  $812\text{-}793\text{ cm}^{-1}$  and  $599\text{-}578\text{ cm}^{-1}$  (goethite)





Rys. 4. Dyfraktogramy próbek A, B, C i D

(Oznaczenia: G = gips, M = mullit, Q = kwarc, H = hematyt, Go = getyt)

Fig. 4. X-rays patterns of fractions A to D

(Legend: G = gypsum, M = mullite, Q = quartz, H = hematite, Go = goethite)

### 3.4. Aktywność pucolanowa

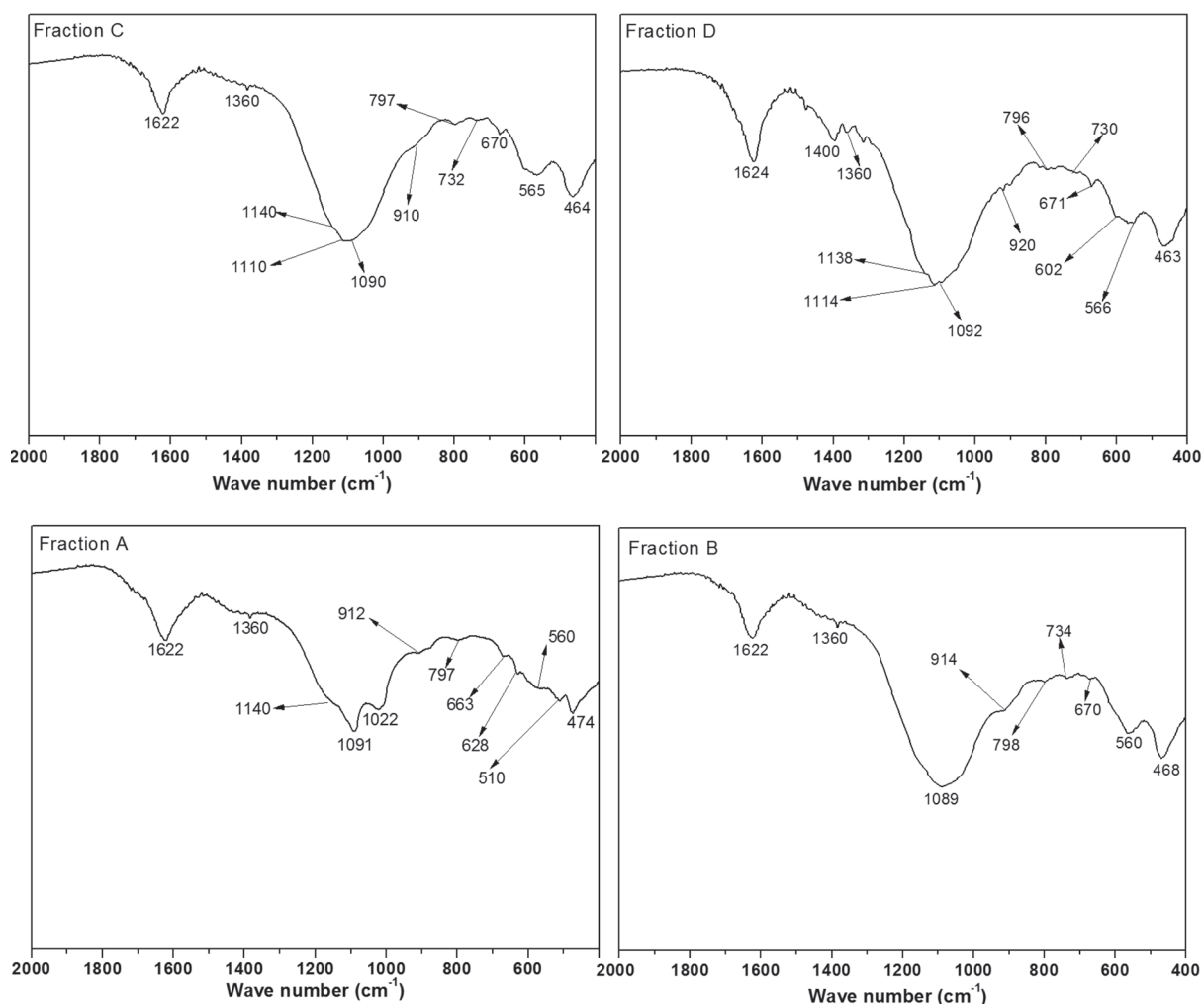
Na rysunku 10 przedstawiono wyniki oznaczeń pucolanowości w postaci wykresu zależności stężenia  $[CaO]$  w mM/L od stężenia  $[OH^-]$  po 8 i 15 dniach hydratacji. Punkty poniżej krzywej wskazują na mniejsze stężenia CaO niż  $OH^-$ : oznacza to wiązanie  $Ca(OH)_2$  w reakcji pucolanowej. Dane przedstawione w tablicach 5 i 6 potwierdzają zmianę stężenia CaO w roztworze wskutek reakcji pucolanowej (26). Takie same badania pucolanowości przeprowadzono w celu porównania nie tylko czterech badanych frakcji odpadów, ale również porównania wyników z otrzymanymi dla popiołu lotnego (FA) stosowanego rutynowo do produkcji cementów CEM II/A-V i CEM II/B-V (tablica 1).

Wyniki badań metodą Frattini wykazały, że jedynie frakcja D wykazuje właściwości pucolanowe, zarówno po 8, jak i po 15 dniach prowadzenia oznaczenia. Frakcja ta okazała się materiałem o lepszych właściwościach pucolanowych niż kontrolna próbka popiołu (FA) (patrz rysunek 11 oraz tablice 5-6). Co więcej, próbka FA wykazała właściwości pucolanowe dopiero po 15 dniach prowadzenia

(24-25). The small narrow band at  $1360\text{ cm}^{-1}$  and the signal at  $665\text{ cm}^{-1}$  were assigned to  $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$  (24-25), a compound not observed in X-rays pattern due very likely to its low content, which would have been masked by the amorphous halo.

The presence of possibly amorphous aluminosilicates was revealed by the wide band centred over  $1020\text{ cm}^{-1}$  (see Fig. 6a, which reproduces the FTIR spectrum for sample A), generated by the Si-O bond stretching vibrations in those molecules. This band appeared as a shoulder on the IR spectra for samples B, C and D, where the more amorphous nature of these samples may have widened the absorption bands, causing them to overlap into just one broad signal. The shoulder at around  $1140\text{ cm}^{-1}$  and the wide band at  $1110\text{ cm}^{-1}$  may have been generated by the S-O bonds in the sulfate groups present in compounds such as gypsum, calcium langbeinite or iron sulfates, all of which were identified in the sample (24-25).

The SEM micrographs for fraction A in Fig. 6 provide a general overview of the sample. The respective microanalysis revealed



Rys. 5. Widma w podczerwieni próbek A, B, C i D

Fig. 5. FTIR spectra for fractions A to D

oznaczenia, gdy tymczasem zmiana stężenia CaO po 8 dniach okazała się negatywna. Takie zachowanie wydaje się normalne, z uwagi na relatywnie powolną reakcję popiołu z roztworem.

Niemniej jednak, jak wskazują dane w tabelicy 1, straty prażenia frakcji D w 1000°C przekraczają 14 %, co oznacza, że materiał ten nie spełnia wymagań normy EN 197-1:2011, w której pułap strat prażenia określony jest na 5% masy próbki. Doprowadziło to do usunięcia pozostałości niespalonego węgla i w ten sposób powstała frakcja D-u, co podano we wstępie.

Wyniki badań metodą Frattini próbki D-u, pokazane na rys. 11, jak również w tablicach 5 i 6, okazały się pozytywne zarówno po 8, jak i po 15-dniach prowadzenia oznaczenia. O ile obecność pozostałości niespalonego węgla we frakcji D nie ma wpływu na pucolanowość po 8 dniach, to po 15 dniach stężenie CaO w przypadku próbki D-u jest o 22% mniejsze niż dla próbki D po tym samym czasie. Większy wskaźnik pucolanowości dla próbki D-u wskazuje, że usunięcie pozostałości niespalonego węgla poprawia reaktywność i wiązanie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Wyniki oznaczania pucolanowości wykazały, że frakcja D, a szczególnie materiał D-u bez pozostałości niespalonego węgla

that the particle surface consisted primarily of aluminosilicates, although with high Fe and S contents. Note the high Fe content in the round particles, typical of fly ash (FA).

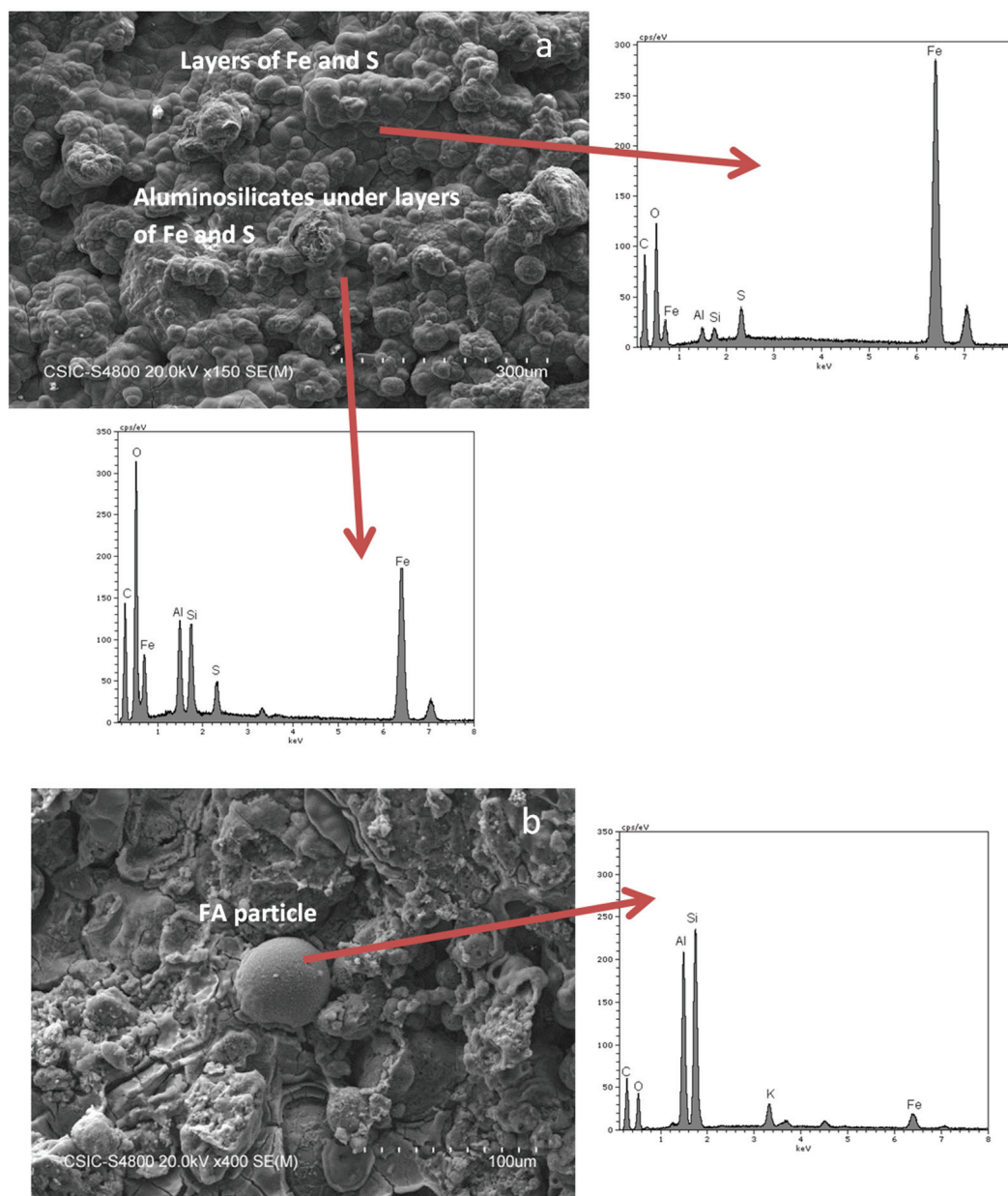
Fraction B is depicted in Fig. 8. Microanalysis of the sample surface (Fig. 7a) confirmed the presence of layers of Fe on the aluminosilicates and cenospheres. Laminar gypsum was also present (Fig. 7b).

The micrographs for fraction C are reproduced in Fig. 8, which shows (Fig. 8a) that the proportion of Fe compounds was considerably lower than in sample A. Unburnt carbon particles were also detected along with gypsum, as in fraction B (Fig. 8b).

Lastly, Fig. 9 shows the fraction D micrographs. Note the smaller and more uniform particle size than in the other fractions. This sample also had a greater number of spheres, again containing gypsum and iron oxides.

### 3.4. Pozzolanic reactivity

Fig. 10 plots the 8- and 15-day  $[\text{OH}^-]$  mM/L versus  $[\text{CaO}]$  mM/L values obtained with the pozzolanic test conducted. Data points positioned underneath the curve are indicative of lower CaO



Rys. 6. Morfologia próbki frakcji A

Fig. 6. Fraction A micrographs

charakteryzuje się aktywnością porównywalną lub niekiedy nawet większą niż aktywność typowego popiołu lotnego krzemionkowego.

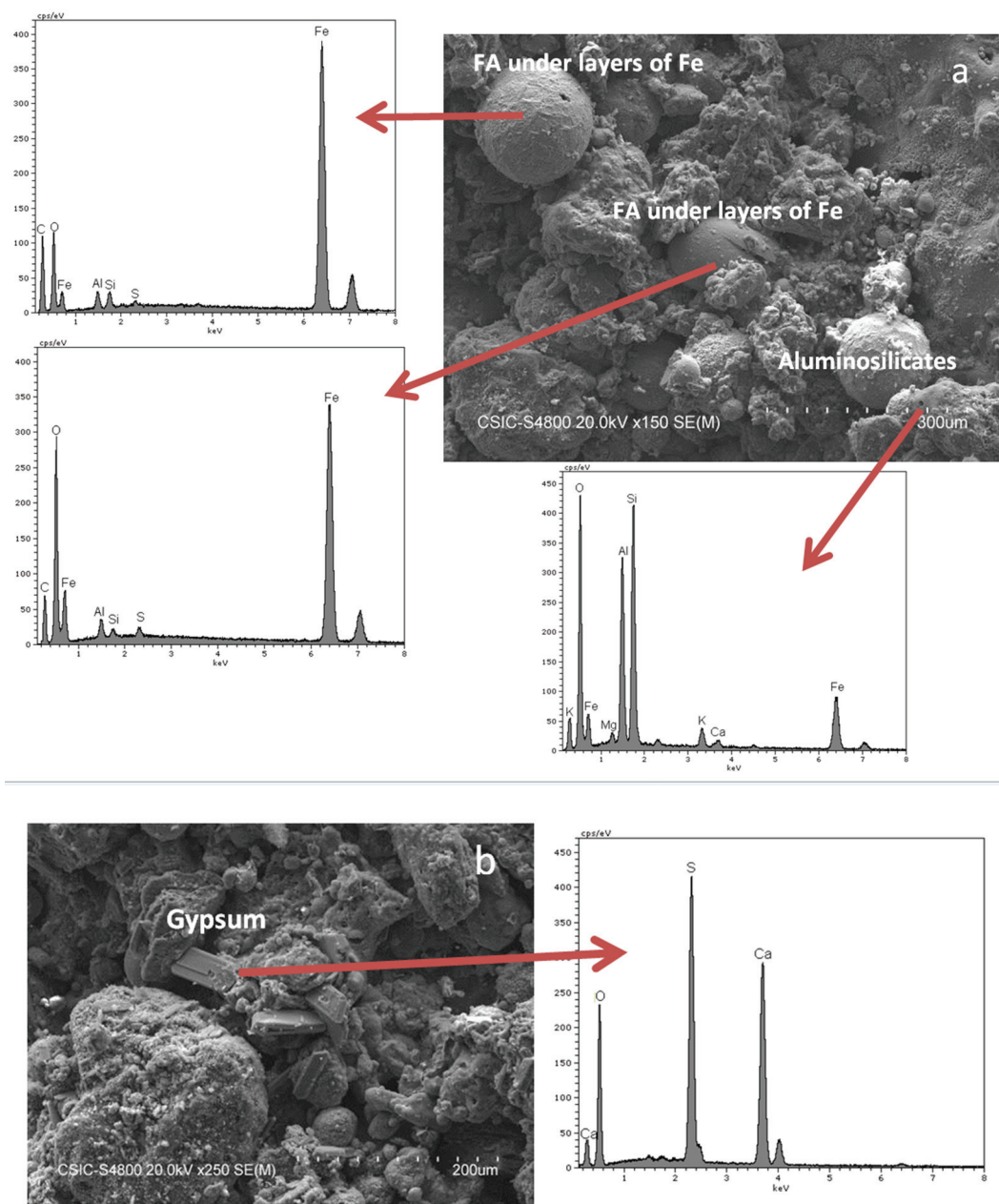
### 3.5. Charakterystyka fizykochemiczna cementów zawierających materiał frakcji D i D-u

W tabelicy 7 podano standardowo oznaczone właściwe ilości wody, czasy wiązania i zmiany objętości cementów sporządzonych z udziałem 25% frakcji D, D-u i popiołu lotnego FA, jako zamienników cementu.

Cementy zawierające dodatek frakcji D i D-u wykazały o ok. 28% wyższe wartości współczynnika wodno – cementowego niż cement z popiołem lotnym. Dane te oznaczają, że badane materiały wykazują większą wodożądność, prawdopodobnie ze względu na skład chemiczny i rozdrobnienie. Początek i koniec wiązania następuje też po czasie o ok. 1h krótszym niż w przypadku cementu z kła-

than OH<sup>-</sup> ion concentration: i.e., of Ca(OH)<sub>2</sub> capture and hence pozzolanicity. The data in Tables 5 and 6 confirm the percentage decline in CaO concentration in the solution after the pozzolanic reaction (26). The same pozzolanicity study was conducted, for purposes of comparison, not only in the four fractions and also on an aluminosiliceous fly ash (FA) routinely used at the cement plant for CEM II/A-V and CEM II/B-V cements production (Table 1).

The Frattini test showed that D was the sole fraction with pozzolanic properties, which it exhibited at both 8 and 15 days. This fraction appeared to be more pozzolanic than the reference fly ash (FA) (see Fig. 11 and Tables 5-6). In contrast, only the 15-day FA sample exhibited pozzolanicity, inasmuch as the decline in the 8-day CaO concentration was negative. This behaviour may be relatively normal, for fly ash kinetics are known to be slow.



Rys. 7. Morfologia próbki frakcji B

Fig. 7. Fraction B micrographs

sycznym popiołem. Wszystkie badane cementy nie wykazywały nieprawidłowych zmian objętości (ekspansja poniżej 10%).

Tablica 8 przedstawia wytrzymałości na zginanie i ściskanie próbek standardowych zapraw.

Ponieważ cementy badane zawierały 75% CEM I 42,5 N i 25% dodatku, można je rozpatrywać jako ekwiwalent cementów normowych CEM II/B-V. Tak więc wymagania dotyczące narastania wytrzymałości według normy EN 197-1: 2011 przedstawiają się następująco: po 2 dniach  $R_c > 10$  MPa, a po 28 dniach  $> 42,5 R_c < 62,5$  MPa.

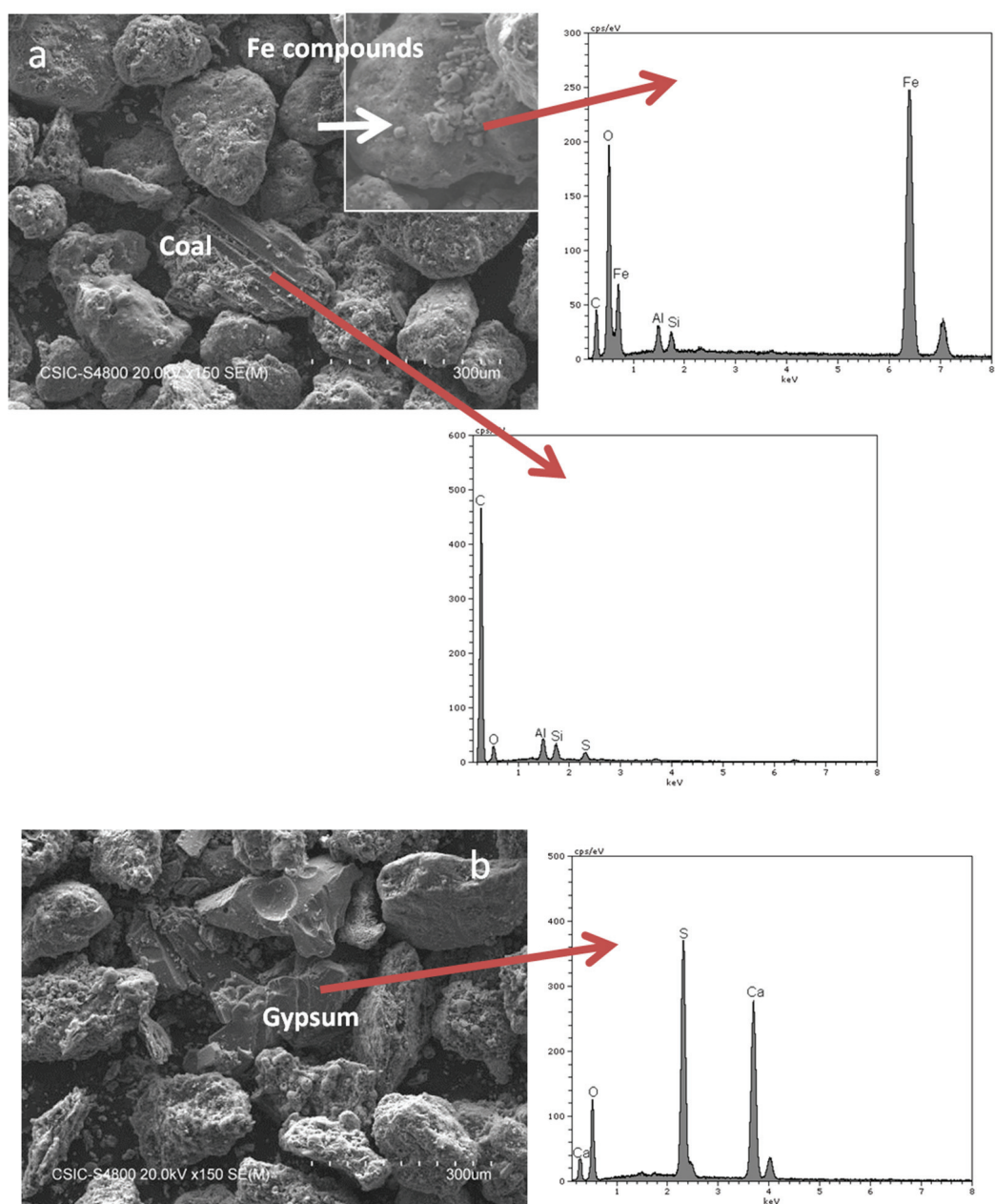
Jak można zauważyć w tablicy 8, trzy sporządzone zaprawy wykazują podobne wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach, w granicach 16 – 17 MPa, jak również po 28 dniach - od 54 do 58 MPa.

Tablica 5 / Table 5

ZMIANY STĘŻENIA [CAO] PO 8 DNIACH HYDRATACJI

DECLINE IN [CAO] AFTER 8 DAYS

Próbka Sample	OH <sup>-</sup> , mmol/L	CaO, mmol/L	Maksymalna wartość teoretyczna Theoretical max., CaO	Odchylenie Decline
A	50	11.5	10.0	-15.0
B	48.8	12.2	10.4	-17.3
C	51.1	12.0	9.7	-23.7
D	51.5	8.4	9.6	12.5
D-u	50.7	8.5	9.8	13.3
FA	54.4	9.6	8.9	-7.9



Rys. 8. Morfologia próbki frakcji C

Fig. 8. Fraction C micrographs

Pozostałość niespalonego węgla (CEM D i CEM D-u) nie ma tu specjalnego znaczenia. Biorąc to pod uwagę stwierdza się, że cementy spełniają wymagania normy EN 197-1:2011 w zakresie właściwości użytkowych.

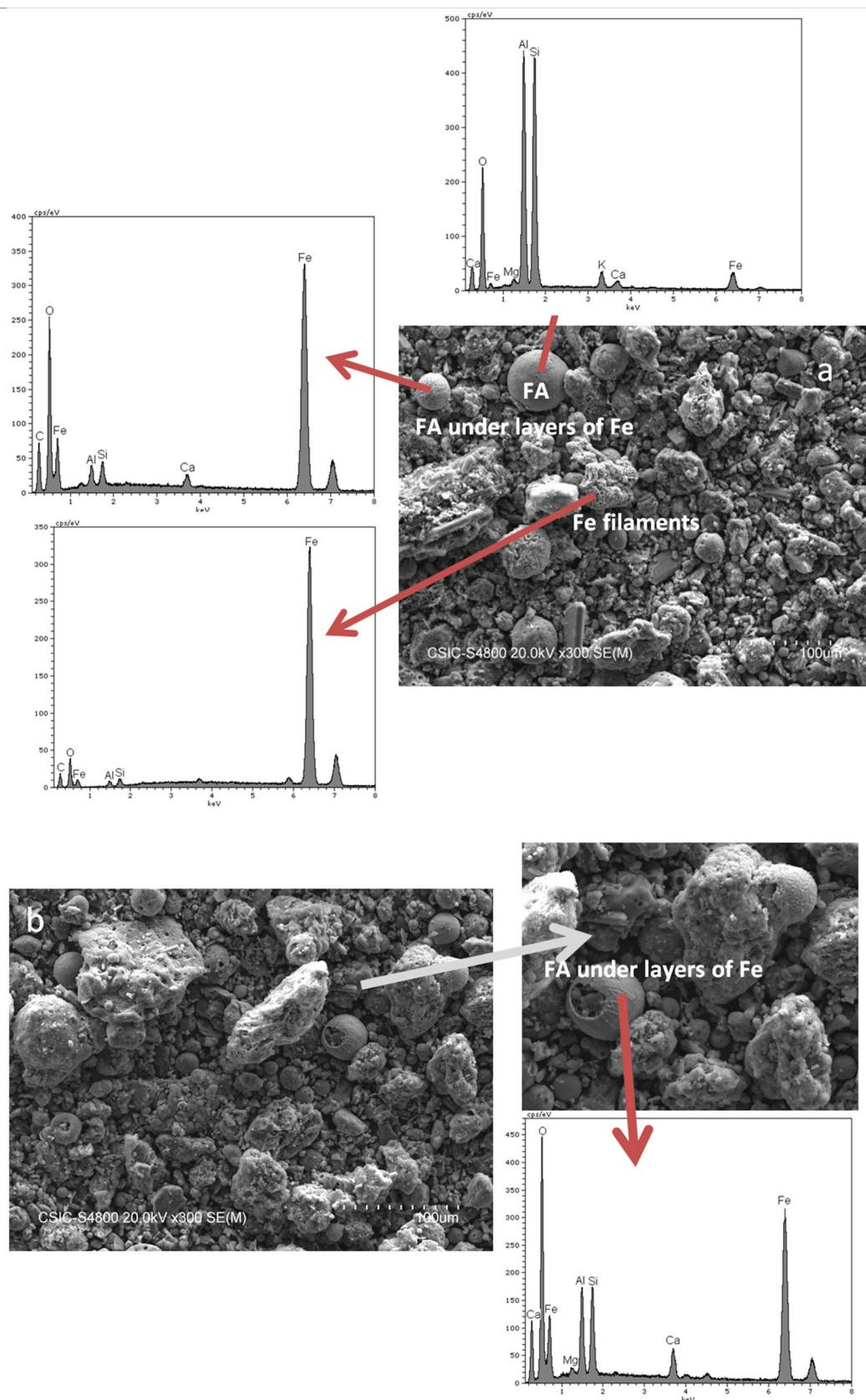
### 3.6. "Zrównoważony" cement i możliwości jego wykorzystania

Przedstawione w pracy rozważania dotyczące odzysku, aktywności pucolanowej i innych właściwości frakcji D i D-u popiołów pobranych ze składowiska stanowiąc mogą podstawy dla przedsięwzięć związanych z recyklingiem odpadów elektrowniowych jako dodatków do cementu poprawiających walory użytkowe spoiwa. Konieczne są dalsze badania w celu poznania innych cech materiału i określenia jego trwałości.

Tablica 6 / Table 6

ZMIANY STĘŻENIA [CaO] PO 15 DNIACH HYDRATACJI  
DECLINE IN [CaO] AFTER 15 DAYS

Próbka Sample	OH <sup>-</sup> , mmol/L	CaO, mmol/L	Maksymalna wartość teoretyczna Theoretical max., CaO	Odchylenie Decline
A	52.6	11.6	9.3	-24.7
B	50.3	11.7	9.9	-18.2
C	53	11.2	9.2	-21.7
D	51.8	6.8	9.5	28.4
D-u	48.2	5.4	10.5	48.6
FA	50.3	5.9	9.9	40.4



Rys. 9. Morfologia próbki frakcji D

Fig. 9. Fraction D micrographs

Recykling odpadów polegający na zastąpieniu części klinkieru w cemencie przyczyni się do zmniejszenia zużycia zarówno paliwa, jak i surowców naturalnych. Jest to działanie w sferze ochrony środowiska, ważne też z punktu widzenia ograniczenia emisji

Nonetheless, as the data in Table 1 show, fraction D had a loss on ignition at 1 000°C of over 14 %, i.e., it failed to comply with the 5 % Lol in European standard EN 197-1:2011. This led to decide to eliminate the unburnt carbon particles, yielding a new fraction

Tablica 7 / Table 7

STOSUNEK w/c, POCZĄTEK I KONIEC WIĄZANIA ORAZ ZMIANY ZACZYŃÓW CEMENTOWYCH SPORZĄDZONYCH Z CEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH ODPOWIEDNIO 25% D, D-u I FA

L/S RATIO, INITIAL AND FINAL SETTING TIMES AND EXPANSION IN CEMENTS CONTAINING 25% D, D-u AND FA

	L/S	Początek wiązania / Initial setting time	Koniec wiązania / Final setting time	Ekspansja / Expansion
CEM D	0.32	4 h 15 min	6 h 05 min	<10%
CEM D-u	0.31	4 h 30 min	7 h 00 min	<10%
CEM FA	0.25	5 h 30 min	7 h 40 min	<10%

Tablica 8 / Table 8

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE I ŚCISKANIE PO 2, 7 I 28 DNIACH TWARDNIENIA ZAPRAW

FLEXURAL AND COMPRESSIVE STRENGTH IN 2-, 7- AND 28-DAY MORTARS

	2 dni/days		7 dni/days		28 dni/days	
	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength MPa	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength MPa	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength MPa	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa
CEM D	3.9 ± 0.3	15.7 ± 0.8	5.6 ± 0.8	28.6 ± 1.2	9.5 ± 0.1	56.8 ± 1.0
CEM D-u	4.1 ± 0.1	17.2 ± 0.6	6.2 ± 0.2	30.8 ± 0.3	9.0 ± 0.1	53.9 ± 1.0
CEM FA	4.0 ± 0.1	16.4 ± 0.5	6.0 ± 0.5	30.2 ± 0.8	8.8 ± 0.6	57.6 ± 1.5

Tablica 9 / Table 9

PORÓWNANIE EMISJI CO<sub>2</sub> DLA RÓŻNYCH CEMENTÓW TYPU CEM II Z RÓŻNYMI DODATKAMI MINERALNYMI I Z POPIOŁEM ZE SKŁADOWISKA

COMPARISON OF CO<sub>2</sub> EMISSIONS BETWEEN CEM II-TYPE CEMENTS WITH VARIOUS ADDITIONS AND WITH LANDFILL FLY ASH

wskaźnik CO <sub>2</sub> /t klinkieru factor for CO <sub>2</sub> /t clinker	838				
	% klinkieru cementowego, K % portland clinker K	% dodatku addition	CO <sub>2</sub> /t cement kg	% redukcji CO <sub>2</sub> reduction	Dodatek Addition
CEM I 42.5 R	95	0	796		
CEM II/A-L 42.5 R	85	15	677	15	Kamień wapienny Limestone, L
CEM II/A-P 42.5 R	80	20	637	20	Pucolana naturalna Natural pozzolana, P
CEM II/A-M (P-L) 42.5 R	82.5	17.5	657	18	Pucolana i kamień wapienny Pozzolana-limestone blend, P-L
CEM II/A-M (V-L) 42.5 R	80	20	637	20	Popiół lotny krzemionkowy i kamień wapienny Siliceous fly ash-limestone blend, V-L
CEM II/A-M (S-L) 42.5 R	80	20	637	20	Żużel wielkopiecowy i kamień wapienny Blast furnace slag-limestone blend, S-L
CEM II/B-V 42.5 R	75	25	597	25	Popiół lotny odzyskany ze składowiska Fly ash recovered from steam plant landfill, V

CO<sub>2</sub>. Wyniki badań posłużyły do obliczeń szacunkowych zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub>, przedstawionych w tablicy 9. Przy założeniu, że wskaźnik emisji CO<sub>2</sub> wynosi 838 kg na tonę klinkieru [obliczony jako stosunek całkowitej ilości CO<sub>2</sub> uwolnionego w procesie spalania paliwa i powstającego podczas syntezy klinkieru (27)], poprzez

labelled D-u. The method applied is described in the experimental section.

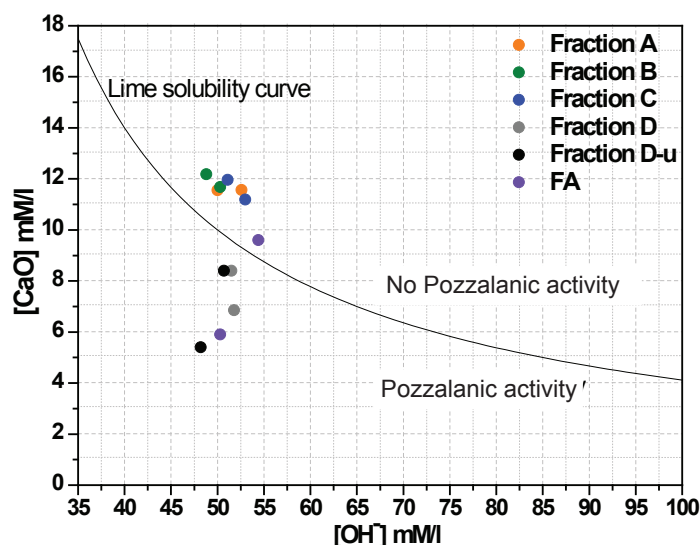
The Frattini test for this material (D-u), given in Fig. 11 and Tables 5 and 6, showed that both 8- and 15-day D-u exhibited pozzolanicity. While the presence or absence of unburnt carbon in fraction D had

zastąpienie 25% cementu CEM I 42,5 R/SR odpadem ze składowiska obniży się ten wskaźnik, o 25% czyli o 199 kg/t cementu.

#### 4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań i ich dyskusja prowadzą do sformułowania następujących wniosków:

- 1) W opracowaniu zaproponowano sposób separacji i technologii, jak również potwierdzono przydatność materiałów odzyskiwanych ze składowiska odpadów jako aktywnych dodatków w produkcji cementu. Zastosowanie alternatywnych dodatków do cementu przyczyni się do zmniejszenia zużycia surowców naturalnych (pucolan i mąki surowcowej do produkcji klinkieru) i redukcji węgla, wymagać jednak będzie większej elastyczności przy dostosowaniu zmian w treści normy EN-197-1: 2011, aby objęła ona szerszą gamę materiałów pucolanowych. Metodologia omówiona w pracy może być zastosowana wszędzie w przypadku podobnych składowisk.
- 2) Badania składu chemicznego dowiodły, że zawartości  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w rozfrakcjonowanym materiale ze składowiska można uszeregować, idąc w kierunku frakcji najdrobniejszej D, w następujący sposób:  $A < B < C < D$ . Zawartość reaktywnej krzemionki również zmienia się w ten sposób i jest największa w przypadku frakcji D o największej reaktywności. Wysokie zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odbiegają od przedstawionego porządku  $A > B > C > D$ . Zawartości CaO są prawie identyczne (2,5-3,5%). Dużą zawartością  $\text{SO}_3$  na poziomie 8,8% charakteryzuje się frakcja A. Składniki akcesoryczne, zidentyfikowane metodą rentgenografii fluorescencyjnej ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) i niektóre pierwiastki śladowe obecne są w podobnych proporcjach we wszystkich czterech frakcjach. Zwraca uwagę wysoki poziom strat prażenia we wszystkich frakcjach (ponad 14% w najdrobniejszej frakcji D).
- 3) Badania składu fazowego metodą dyfraktometrii rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni wykazały dużą zawartość substancji amorficznej, najniższą w przypadku frakcji A o największych ziarnach. We wszystkich frakcjach zidentyfikowano kilka faz krystalicznych: kwarc, mullit oraz związki żelaza takie, jak hematyt i gętyt. Zawartości kwarcu i związków żelaza w poszczególnych frakcjach były różne. Analiza dyfraktryczna potwierdziła również obecność gipsu i prawdopodobnie siarczanów Fe. W badaniach mikrostruktury potwierdzono zróżnicowany i wysoki poziom Fe we wszystkich frakcjach. Frakcja o najdrobniejszych ziarnach charakteryzuje się najbardziej jednorodnym składem ziarnowym, z dużą ilością cenoosfer.
- 4) Wyniki testu Frattiniego (EN 196-5) wykazały, że jedynie frakcja najdrobniejsza D wykazuje właściwości pucolanowe.
- 5) Wyniki oznaczania reaktywności pucolanowej metodą Frattiniego dla próbki D po usunięciu pozostałości niespalonego węgla okazały się pozytywne zarówno po 8, jak i po 15-dniach prowadzenia oznaczenia. O ile obecność pozostałości niespalonego węgla we frakcji D nie ma wpływu na pucolanowość po



Rys. 10. Wyniki oznaczeń pucolanowości

Fig. 10. Pozzolanic activity results

no effect on its 8-day pozzolanicity, in the 15-day D-u material, the CaO concentration in the medium was 22% lower than found for sample D at that age. This greater pozzolanicity in sample D-u than in sample D showed that the elimination of unburnt carbon favoured the reactivity between this fraction and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the medium.

The findings also showed that fraction D and especially D-u pozzolanicity was at least comparable to and on occasion greater than the reactivity recorded for conventional aluminosiliceous fly ash.

#### 3.5. Physical-chemical characterisation of cements (containing D and D-u fractions)

Table 7 gives the water/cement ratios for suitable consistency, the initial and final setting times and the expansion values of the cements prepared with 25% D, D-u and FA to determine the physical-mechanical behaviour of the cements with this replacement ratio.

The cement samples containing fractions D and D-u exhibited around 28% higher water/cement ratio than the cement made with conventional fly ash. Those data denote their greater capacity to fix water, perhaps due to their composition and surface characteristics. The initial and final setting times of these cements are around 1 hour less than in CEM FA. All the cements also conformed to the expansion requisites, for all exhibited values of under 10%.

Table 8 gives the flexural and compressive strengths for the mortar specimens.

As these cements consisted of 75% CEM I 42.5 N and a 25% addition, they were equivalent to CEM II/B-V type cements. Consequently, the mechanical strength requirements applicable to these cements were according the European standard EN 197-1:2011, after: 2 days > 10.0 MPa and 28 days > 42.5 and < 62.5 MPa.

According to the data given in Table 8, the three mortars developed similar compressive strength after 2 days, with values ranging from 16 to 17 MPa, as well as after 28, with a spread of 54 to 58 MPa.



8 dniach, to po 15 dniach stężenie CaO w przypadku próbki D-u jest o 22% mniejsze niż dla próbki D po tym samym czasie. Większy wskaźnik pucolanowości dla próbki D-u wskazuje, że usunięcie pozostałości niespalonego węgla poprawia reaktywność i wiązanie Ca(OH)<sub>2</sub>.

- 6) Cementy zawierające 25% frakcji D lub D-u o najdrobniejszych ziarnach spełniają wymagania normy EN 197-1: 2011 odnośnie do właściwości użytkowych - czasu wiązania i narastania wytrzymałości.

## Podziękowania

The author thanks to CDTI (project n° IDI-20111273) for funding the present research.

## Literatura / References

1. L. Bernstein, J. Roy, K. C. Delhotal, J. Harnisch, R. Matsushashi, L. Price, *Climate change 2007: mitigation. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge (United Kingdom and New York): Cambridge University Press 2007.
  2. IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry, 2008/3, July 2008.
  3. Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050. (2009), IEA. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>
  4. WBCSD Cement Sustainability Initiative (CSI), 10 years of progress and moving on into the next decade (2012). World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), Geneva, Switzerland. [http://csiprogress2012.org/templates/rt\\_voxel/CSI%20Progress%20Report\\_20120530.pdf](http://csiprogress2012.org/templates/rt_voxel/CSI%20Progress%20Report_20120530.pdf)
  5. European Cement Research Academy (ECRA) (2009), Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead. ECRA-CSI, Düsseldorf, Germany and Geneva, Switzerland. <http://www.wbcscement.org/pdf/technology/Technology%20papers.pdf>
  6. Pathways to a lowcarbon Economy, version 2 of the Global Greenhouse Gas Abatement Cost Curve, McKinsey & Company, January 2009. [www.mckinsey.com/globalGHGcostcurve](http://www.mckinsey.com/globalGHGcostcurve)
  7. J. E. Halliday, T. D. Dyer, R. K. Dhir, *Use of Incinerator Fly Ash as a Pozzolanic Activator, Sustainable construction: Use of Incinerator Ash*, 447, Proceedings of the International Symposium Organised by de Concrete Technology Unit. University of Dundee and Held at the University of Dundee, Thomas Telford Publishing, London 2000.
  8. C. Argiz, E. Menéndez, M. A. Sanjuán, Effect of mixes made of coal bottom ash and fly ash on the mechanical strength and porosity of Portland cement. *Mater. Construcc.*, **63**, 49 (2013).
  9. UNE-EN 197-1:2011 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 2011.
  10. M. D. A. Thomas, P. B. Bamforth, Modelling chloride diffusion in concrete: Effect of fly ash and slag. *Cem Concr Res.*, **29**, 487 (1999).
  11. V. G. Papadakis, Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cem Concr Res.*, **30**, 291 (2000).
- The presence or absence of unburnt carbon (CEM D compared to CEM D-u) did not appear to have much of an effect on mortar strength. According to these findings, the three cements met the physical and mechanical requirements of the European standard EN 197-1:2011.

## 3.6. Sustainable cement and applications

The present findings on the recovery, pozzolanicity and behaviour of fractions D and D-u (fly ash retrieved from landfills) break new ground for recycling coal-fired power plant waste as a cement grinding addition, together with other minerals, to enhance cement performance. Future studies will be needed to explore other features and durability issues.

Recycling this waste to replace part of the clinker used in cement manufacture would lower both fuel and natural resource consumption, protecting the environment and reducing CO<sub>2</sub> emissions. The present findings can be applied to estimate the reduction in CO<sub>2</sub> (Table 9). Assuming a CO<sub>2</sub> emissions factor of 838 per tonne of clinker, [calculated as a ratio of the total CO<sub>2</sub> emissions released during fossil fuel combustion and the raw materials per tonne of clinker processed (27)], replacing 25% of cement CEM I 42.5 R/SR with landfill fly ash would lower emissions by 25% or 199 kg/t of cement.

## 4. Conclusions

The results of experiments lead to the following conclusions.

- 1) This study introduces a separation protocol or technology and verifies the suitability of reusing materials recovered from landfills as active additions in cement manufacture. The possible inclusion of these alternative additions would contribute to lowering the consumption of natural resources (pozzolans and raw meal) and reducing the industry's carbon footprint, but would require greater flexibility in European standard EN-197-1:2011 to accommodate a wider range of pozzolans. This methodology can be applied in other landfills in the world.
- 2) The chemical characterisation of the fractionated waste showed that the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> contents rose in ascending order from fraction A to D. As the reactive silica content also followed the pattern A<B<C<D, D was the most reactive sample. All samples exhibited a high Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, which declined in the following order: A>B>C>D. The CaO content was practically constant in the four samples (2.5-3.5 wt %). At 8.8 %, the SO<sub>3</sub> content was particularly high in sample A. The other components (MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>) and certain minor elements were also present in similar proportions in the four samples. Another prominent finding was the high loss on ignition (LoI) observed in all the samples (over 14 % by mass in sample D).
- 3) The mineralogical and microstructural characterisation of the samples yielded the following findings. The XRD and FTIR studies showed that all four fractions had a high proportion of

12. A. Elahi, P. A. M. Basheer, S. V. Nanukuttan, Q. U. Z. Khan, Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. *Constr Build Mater.*, **24**, 292 (2010).

13. TIRME, Departamento de Medio Ambiente y Calidad. "Reutilización de subproductos de la incineración de residuos urbanos en la construcción: escorias y cenizas". Octubre 2000. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, MEDIO RURAL Y MARINO. [http://www.cedex.es/CEDEX/LANG\\_CASTELLANO/](http://www.cedex.es/CEDEX/LANG_CASTELLANO/)

14. UNESA (Asociación Española de la Industria Eléctrica). <http://www.unesa.es/>

15. Production and Utilisation of CCPs in 2010 in Europe (EU 15) (2010) ECOBA. European Coal Combustion Products Association e.V. <http://www.ecoba.com/ecobaccpprod.html>.

16. ANÁLISIS INVENTARIADO ESCOMBRERAS EN ESPAÑA por CCAA 1983-89. Instituto Geológico y Minero de España, 1989.

17. S. Van Passe, M. Dubois, J. Eyckmans, S. De Gheldere, F. Ang, P. T. Jones, K. Van Acker, The economics of enhanced landfill mining: private and societal performance drivers. *J of Clean Prod.*, **55**, 92 (2013).

18. A. Bosmans, I. Vanderreydt, D. Geysen, L. Helsen, The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. *J. of Clean Prod.*, **55**, 10 (2013).

19. P. T. Jones, D. Geysen, Y. Tielmans, S. Van Passel, Y. Pontikes, B. Blanpain, Quaghebeur, M.; Hoekstra, N. Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: a critical review. *J. of Clean Prod.*, **55**, 45 (2013).

20. P. Frändegård, J. Krook, N. Svensson, M. Eklund, A novel approach for environmental evaluation of landfill mining. *J. of Clean Prod.*, **55**, 24 (2013).

21. UNE-EN 196-2:2014, Methods of testing cement-Part 2:Chemical analysis of cement. 2014

22. UNE-32-004-84, Solid mineral fuels: Determination of ashes, 1984.

23. UNE-EN 196-5:2011, Methods of testing cement- Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement, 2011.

24. J. A. Gadsden, *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London, Butterworths 1975.

25. K. Nakamoto, *Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York-London, John Wiley & Sons, 1963.

26. S. Donatello, M. Tyrer, C. R. Cheeseman, Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem Concr Comp.*, **32**, 121 (2010).

27. M. J. Gibbs, P. Soyka, D. Conneely, CO<sub>2</sub> emissions from cement production. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2003)[http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3\\_1\\_Cement\\_Production.pdf](http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3_1_Cement_Production.pdf).

amorphous material, which was lowest in fraction A. Quartz, mullite and iron compounds such as hematite and goethite were identified, likewise in all four samples. The quartz and high-Fe compound contents declined from A to D. These analyses also confirmed the presence of sulfates in the form of gypsum and possibly Fe sulfates. A microstructural study corroborated that the Fe compound content was high in all samples, but declined from fraction A to D. The latter was the most uniform fraction and had the largest amount of cenospheres.

- 4) The analysis of material reactivity yielded the following results. The Frattini (European standard 196-5) test, in which 25 % of the cement was replaced by the material tested, showed that the sole material with pozzolanic properties was fraction D.
- 5) After elimination of the unburnt carbon in this fraction, the Frattini test showed that the resulting sample, D-u (no unburnt carbon), exhibited both 8- and 15-day pozzolanicity. The presence or absence of unburnt carbon had no effect on 8-day pozzolanicity in fraction D. In the 15-day material without unburnt carbon (D-u), however, the CaO concentration in the medium was 22 % lower than found for sample D at the same age, proving that sample D-u had much higher pozzolanicity than sample D and that eliminating unburnt carbon favoured the reactivity of this fraction with Ca(OH)<sub>2</sub> in the medium.
- 6) Further to the physical-mechanical tests conducted on the materials containing 25 % of fractions D or D-u, these cements met the setting time and mechanical strength requirements of the European standard EN 197-1:2011.

## Acknowledgements

The author thanks to CDTI (proyect nº IDI-20111273) for funding the present research.