

SVOJSTVA VATROSTALNOG VEZIVA NA BAZI OTPADNOG MATERIJALA

PROPERTIES OF REFRACTORY BONDING AGENT BASED ON WASTE MATERIAL

Anja TERZIĆ
Ljubica PAVLOVIĆ
Ljiljana MILIČIĆ
Zagorka RADOJEVIĆ
Zagorka AČIMOVIĆ PAVLOVIĆ

ORIGINALNI NAUČNI RAD
UDK: 666.974.2:628.4 = 861

1 UVOD

Industrija građevinskih materijala i sveukupno građevinarstvo nisu u potpunosti prilagođeni očuvanju životne sredine, jer konstantno smanjuju zalihe prirodnih resursa sirovinskih materijala. Na drugoj strani, građevinska industrija stvara ogromne količine otpadnog materijala koji se mora pravilno skladištiti kako bi se izbeglo zagađenje, ali i narušavanje izgleda prirodnog okruženja. Trebalo bi naći obostrano prihvatljivo rešenje, kako bi se stvorila ravnoteža između primene otpadnog materijala iz drugih ogranaka industrije i smanjenja količine otpada koji stvara građevinska industrija. Zato je princip „tri-R” (redukcija, reaplikacija i reciklaža) usvojen širom sveta [1-4].

Pepeo nastao sagorevanjem uglja smatra se jednim od najopasnijih zagađivača životne sredine. Procenjuje se da je globalna godišnja produkcija letećeg pepela bila više od 600 miliona tona u prehodnih deset godina [5]. Nastanak i odlaganje nusprodukata sagorevanja jeste globalni problem sa ozbiljnim posledicama za prirodnu sredinu: toksični elementi se mogu izlučiti kroz tlo i prodreti do podzemne vode; pepeo može da prouzrokuje zagađenje vazduha ukoliko je ostavljen nestabilizovan na otvorenim deponijama, itd. Norme Evropske unije

dr Anja Terzić, Institut IMS, Beograd,
anja.terzic@institutims.rs
dr Ljubica Pavlović, Institut ITNMS, Beograd,
ljubica.pavlovic1@gmail.com
Ljiljana Miličić, Institut IMS, Beograd,
ljiljana.milicic@institutims.rs
dr Zagorka Radojević, Institut IMS, Beograd,
zagorka.radojevic@institutims.rs
dr Zagorka Aćimović Pavlović, TMF, Beogradski univerzitet,
zagorka@tmf.bg.ac.rs

1 INTRODUCTION

The building materials production and over-all civil engineering fail to be environmentally friendly because it is constantly depleting natural resources. On the contrary, construction industry is generating large amount of waste that needs to be properly managed in order to avoid pollution and deterioration of landscape. A mutually satisfactory solution should be found in order to create equilibrium between application of the waste material from other industrial branches and reduction of the waste material that construction industry creates. Therefore, the ‘three-R’ principle (reduction, reuse and recycle) has to be adopted worldwide [1-4].

Ash from coal combustion is considered as one of the most hazardous environmental polluters. According to estimation, the annual global fly ash production was more than 600 million tons in past 10 years [5]. The generation and landfilling of combustion by-products is a global problem with severe implications for the environment: elements may leach through the soil to the groundwater; ash might cause air pollution if left on open landfills, etc. EU regulations are focused on the recycling of the coal combustion fly ash and reusing it as a component of added-value products – usually building

corresponding author:

dr Anja Terzić, Institute IMS, Belgrade,
anja.terzic@institutims.rs
dr Ljubica Pavlović, Institute ITNMS, Belgrade,
ljubica.pavlovic1@gmail.com
Ljiljana Miličić, Institute IMS, Belgrade,
ljiljana.milicic@institutims.rs
dr Zagorka Radojević, Institute IMS, Belgrade,
zagorka.radojevic@institutims.rs
dr Zagorka Aćimović Pavlović, TMF, University of
Belgrade, zagorka@tmf.bg.ac.rs

fokusiraju se na recikliranje letećeg pepela nastalog sagorevanjem uglja i na njegovu primenu kao komponente u proizvodima od upotrebne vrednosti – najčešće građevinskim materijalima [6]. Međutim, prilikom procesiranja letećeg pepela i njegove ponovne primene u recikliranim proizvodima, treba obratiti pažnju i evaluirati uticaj koji reaplikacija pepela može imati na prirodno okruženje. Naime, kada je leteći pepeo primenjen kao komponenta građevinskog materijala upotrebljenog u delu konstrukcije, postoji realna mogućnost izlučivanja toksičnih metala koji tada mogu prodrati do tla. Leteći pepeo neretko u svom sastavu sadrži ekološki „nepoželjne“ elemente kao što su arsen, barijum, hrom, kadmijum, živa ili selen, koji mogu ograničiti njegovu mogućnost upotrebe [7-10].

Nova mogućnost za reaplikaciju letećeg pepela jeste da se koristi kao komponenta u vezivima koja imaju primenu na visokim temperaturama – u termoizolacionim ili vatroostalnim materijalima. Kao takav, pepeo mora adekvatno da odgovori na zahteve mehaničke i termičke stabilnosti. Jedan od načina za unapređivanje svojstava pepela jeste primena mehaničke aktivacije. Leteći pepeo ponaša se kao aditiv superplastifikator, jer pomaže u „pakovanju“ mikrostrukture građevinskog kompozita [11]. Superplastifikujuće svojstvo vodi ka smanjenju količine vode neophodne za postizanje optimalne konzistencije, a time se smanjuje poroznost i poboljšavaju mehaničke karakteristike. Ta svojstva su dalje unapređivana postupkom mehaničke aktivacije. Iako taj postupak čini proizvodnju skupljom, svojstva materijala na bazi mehano-aktiviranog pepela umnogome su poboljšana. Važan aspekt ovih konstrukcionih kompozitnih materijala jeste njihovo ponašanje na povišenim temperaturama: njihova termoizolaciona svojstva, otpornost na požar i vatrostalnost. Primena letećeg pepela u takvim kompozitima može pozitivno da utiče na ponašanje kompozitnog materijala kada je izložen povišenoj temperaturi [12]. Materijali koji sadrže veću količinu vode poželniji su u smislu zaštite od požara i uticaja visokih temperatura. Naime, kada su ovi materijali izloženi dejstvu izvora toplote, deo vode isparava i biva transportovan iz toploti izložene površinske zone ka unutrašnjosti materijala, gde se voda hladi i ponovo kondenzuje. Potom se formira tečni film koji štiti toploti neizloženu stranu. Neki komercijalni proizvodi koji se koriste kao termoizolatori ili za pasivnu zaštitu od požara u zgradama i industrijskim instalacijama, imaju hemijski sastav i svojstva slična kompozitima na bazi letećeg pepela [13].

2 PRIMENJENI MATERIJALI I METODOLOGIJA EKSPERIMENTA

Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja, koji je primenjen u eksperimentu, uzorkovan je direktno sa filter-sistema termoelektre „Kolubara“ u Srbiji. Nakon uzorkovanja, leteći pepeo je direktno transportovan u odložen u specijalni zatvoreni silos na deponovanje.

Mehanička aktivacija letećeg pepela sprovedena je pomoću laboratorijskog mehano-aktivatora – planetarnog mlina tipa *Retsch-PM4*. Za mlevenje su korišćene kuglice ukupne mase 2 kg. Odnos materijala prema kuglicama bio je 1:35. Takav odnos održavan je u toku čitavog postupka mlevenja. Mlevenje letećeg pepela trajalo je 60 minuta. Maksimalna veličina zrna

materials [6]. In addition to the fly ash processing and reapplication in new recycled products, there is also an environmental impact that needs to be evaluated before fly ash reapplication. Namely, there is a possibility of toxic metals leaching which could pass through the soil, especially when fly ash is used as a construction material. Fly ash may contain some elements of environmental concern, such as arsenic, barium, chromium, cadmium, lead, selenium and mercury, which can limit the potential applications [7-10].

A new possibility for fly ash application could be as raw material for high-temperature application: in thermal insulators or/and refractory material products. As such, fly ash has to adequately answer on mechanical and thermal stability criteria. One of the ways of achieving it is by applying mechanical activation procedure on fly ash. Fly ash acts as superplasticizing additive helping the “packing” of composite micro-structure [11]. Superplasticizing ability leads to reduction of water content needed for optimal mixture consistency, decreasing porosity and increasing mechanical strength. These properties are only being further enhanced by mechanical activation. Although mechanical activation is much more cost effective than application of original sized fly ash results are by far better.

Important aspect of construction materials is its behaviour at elevated temperatures: its thermo-insulation properties, fire resistance and finally possible refractoriness. The use of fly ash additions in building composites can affect the material behaviour when subjected to elevated temperature [12]. Materials that retain a large quantity of water are more desirable for fire protection and thermal exposure. Namely, when these materials are exposed to a thermal source, part of the water evaporates and it is transported from the exposed surface to the interior of the material where the water cools and condenses again. Afterwards, a liquid film forms which is displaced towards the unexposed side. Some commercial products, used as thermal insulation or passive fire protection in buildings and industrial installations, have a chemical composition and properties similar to fly ash mixtures [13].

2 APPLIED MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

The fly ash used in the investigation originates from the filter systems of coal-fired power plant in Serbia - “Kolubara”. The fly ash was collected directly from the filter of the power plant. Afterwards the fly ash was transported to a special closed silo for storing.

Mechanical activation of the fly ash was performed by means of laboratory mechanical activator - planetary ball mill type “Retsch-PM4”. 2 kg batch (steel balls) size was used for milling. Material to media ratio of 1:35 was maintained during milling. The fly ash samples were milled for 60 min. Maximal grain size of fly ash was reduced to 0.83 mm by mechanical activation.

High-aluminate cement - HAC (Secar 70/71, Lafarge) was used in the investigation. The composite – investigated bonding agent (labelled as HAC-FA) contained 30 % of fly ash and 70 % of cement.

X-ray fluorescence (XRF) technique was used to conduct chemical analysis in composites. Analysis was

letećeg pepela postignuta mehaničkom aktivacijom redukovana je na 0,83 mm.

U eksperimentu je primenjen visokoaluminatni cement – HAC (Secar 70/71, Lafarge). Kompozitno vezivo, to jest visoko-temperaturno vezivo (označeno kao HAC-FA) sadržalo je 30 % letećeg pepela i 70 % HAC cementa.

Metoda X-ray fluorescencije (XRF) primenjena je za analizu hemijskog sastava kompozita. Analiza je izvršena pomoću XRF spektrofotometra ED 2000 - Oxford.

Diferencijalna termijska analiza (DTA) kompozita sprovedena je pomoću Shimadzu DTA – 50 uređaja. Uzorak je zagrevan u atmosferi vazduha od sobne temperature, to jest 20 °C do 1100 °C, s brzinom zagrevanja 10 °C/min.

X-ray difrakcija praha (XRD) izvršena je pomoću Philips PW-1710 automatskog difraktometra sa Cu-cevi pod naponom 40 kV i 30 mA. Sva XRD merenja obavljena su na sobnoj temperaturi u standardnom nepokretnom držaču uzorka.

Potencijalna mobilnost elemenata iz kompozita određena je metodom luženja (procedura sprovedena u skladu sa srpskim standardom SRPS EN 12457 (1-4); standard ekvivalentan sa EN 12457 (1-4)). Test luženja obavljen je pri odnosu tečne i čvrste materije 10 l/kg, s vremenom luženja 24 h i dejonizovanom vodom kao lužiteljem.

Mikrostruktura kompozitnog veziva analizirana je metodom skenirajuće mikroskopije (SEM) na uređaju JEOL JSM-6390 Lv.

3 REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati hemijske analize sastava veziva HAC-FA, tj. detektovani glavni oksidi, prikazani su u Tabeli 1, gde su prikazani i elementi u tragovima. Analiza je pokazala da se kompozit sastoji uglavnom od oksida silicijuma, aluminijuma i kalcijuma. Zamena dela HAC cementa letećim pepelom uticala je na povećanje udela SiO₂ u sastavu u odnosu na sastav polaznog cementa.

*Tabela 1. Hemijska analiza kompozita HAC-FA – glavni elementi i elementi u tragovima.
Table 1. Chemical analysis of the composite HAC-FA – major and trace elements.*

Oksid, wt.% Oxides, wt.%	HAC-FA	Elementi u tragovima, mg/kg Trace elements, mg/kg	HAC-FA
SiO ₂	16.08		
Al ₂ O ₃	55.30	Pb	22.9
Fe ₂ O ₃	1.91	Zr	12.8
TiO ₂	0.16	Zn	23.3
CaO	22.93	Cu	6.7
MgO	0.92	Ni	16.3
P ₂ O ₅	-	Cr	64.4
SO ₃	0.17	Co	16.0
Na ₂ O	0.35	Sr	61.8
K ₂ O	0.345	Ba	33.0
MnO	-	Sb	0.013
CO ₂	-	Se	1.0
LOI	1.74	V	45.4

performed by means of XRF spectrophotometer ED 2000 - Oxford.

The differential thermal analysis (DTA) of the composites was performed with a Shimadzu DTA – 50 apparatus. The sample was heated under an air atmosphere from 20 up to 1100 °C at heating rate of 10 °C/min.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were obtained on a Philips PW-1710 automated diffractometer using a Cu tube operated at 40 kV and 30 mA. All the measurements were performed at room temperature in a stationary sample holder.

Potential mobility of trace elements from the composite was determined by means of the batch leaching test, procedure conducted according to Serbian Standard SRPS EN 12457 (1-4) (EN 12457 (1-4)). The leaching test was performed at a liquid/solid ratio of 10 l/kg with a stirring time of 24 h and deionized water as the leachant.

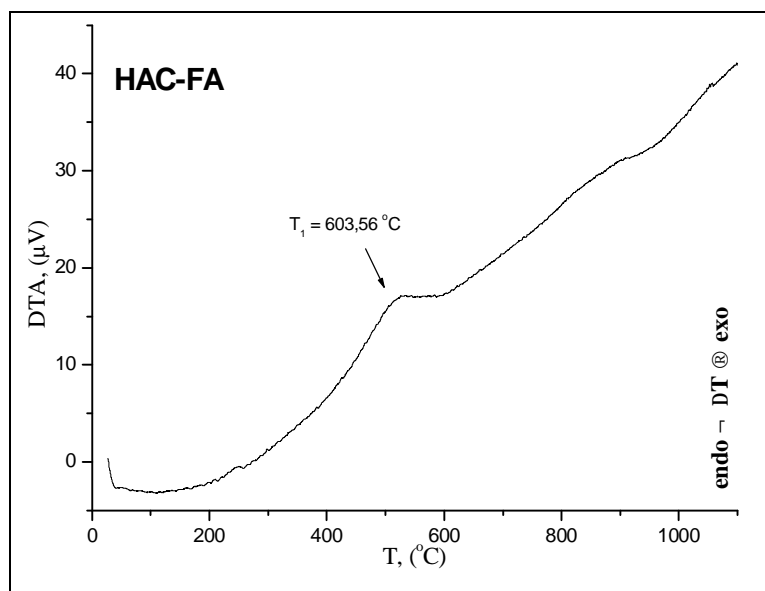
The microstructure of the composite was characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6390 Lv microscope.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition analysis of the – major and minor oxides of the investigated composite HAC-FA is presented in Table 1. Trace elements found in the composite are also given in Table 1. The investigation showed that composite consists mainly of silica, alumina and calcium oxides. Application of fly ash increased SiO₂ content in the composite in comparison with starting composition of applied cement.

Procesi koji se, u ispitivanom kompozitnom vezivnom materijalu, javljaju usled povećanja temperature od 20 do 1100 °C praćeni su DTA metodom (Slika 1.).

Processes taking place during composite thermal treatment from 20 up to 1100 °C were identified by means of DTA method (Fig. 1).



Slika 1. DTA kriva HAC-FA kompozita.
Figure 1. DTA curve of the HAC-FA composite.

Prilikom termičkog tretmana letećeg pepela, obično se javljaju tri karakteristična „dela”, od kojih je svaki određen svojim individualnim pikom. Prvi pik koji se javlja na temperaturi nižoj od 200 °C posledica je isparavanja vlage. Takav pik obično odgovara oslobađanju vode koja je mehanički vezana u formi H₂O molekula [14]. Drugi deo dijagrama odnosi se na temperaturni interval od 400 do 700 °C i vezuje se za polimorfnu transformaciju. Pik koji se javlja na aproksimativno 500 °C egzotermnog je tipa i odgovara transformaciji organskih materija, razlaganju CaCO₃ ili sagorevanju uglja preostalog u letećem pepelu. Takođe, poznato je da se β-kvarc transformiše u svoju kristalnu modifikaciju α-kvarc na 573 °C, pa se slab endotermni efekat koji sledi nakon egzotermnog pika može pripisati prisustvu kvarca u letećem pepelu. Treći deo predstavlja uvodnu fazu topljenja letećeg pepela. Endotermni pik koji se javlja na aproksimativno 900 °C indukovano je aluminatima u sastavu pepela.

Detaljniju interpretaciju rezultata DTA analize cementa vrlo je teško sprovesti zbog kompleksnosti sastava ispitivanog materijala. Procesi dehidracije pojedinačnih komponenti se preklapaju. U slučaju HAC-a, početna količina vode koja je vezana u strukturi cementa veća je nego u slučaju običnog Portland cementa, tako da se veća količina ove vode zadržava na povišenim temperaturama (naročito do 300 °C). Dehidracija kalcijum-aluminata i aluminijum-hidrata gotovo je završena na temperaturama između 500 i 600 °C, što je na DTA dijagramu označeno endotermnim pikom. Alumina-gel prolazi kroz nekoliko različitih modifikacija dok se konačno na temperaturi 1000 °C ne transformiše u α-aluminu. CAH₁₀ se konačno dehidracijom transformiše u CA, ali ostali heksagonalni hidrati stvaraju kalcijum-oksidi i C₁₂A₇ na temperaturama od 600 do 1000 °C. U tom temperaturnom intervalu, dolazi do reakcija u čvrstom

The thermal treatment of fly ash normally comprises three separate “regions” that are monitored by three individual peaks. The first peak below 200 °C is attributed to the evaporation of moisture. Such peak normally corresponds to the volatilization of the water mechanically bonded in form of H₂O molecule [14]. The second “region” occurring within the temperature range 400–700 °C incarnates polymorphic transition. Peak showing at approximately 500 °C is exothermic, corresponding to the transformation of organic matter, the decomposition of CaCO₃ and the burning of residual coal present in the fly ash. Also, it is known that β-quartz undergoes transformation to α-quartz at 573 °C, thus a weak endothermic effect that follows exothermic peak can be assigned to the presence of quartz in fly ash. The third “region” represents the beginning of the fusion of fly ash. The endothermic peak at approximately 900 °C is induced by presence of aluminosilicates.

Detailed interpretation of results obtained for cements is difficult because of complexity of composition of studied samples. The processes of dehydration of individual compounds overlap. In the case of HAC the initial amount of water combined with cement is greater than in the case of normal Portland cement and a larger amount of this water is retained at elevated temperatures, particularly up to 300 °C. Dehydration of the calcium aluminate and the alumina hydrates is near completion at 500-600°C which is marked by endothermic peak on DTA curve. The alumina gel passes through several modifications until it is finally transformed at about 1000 °C into α-alumina. CAH₁₀ can be finally dehydrated to CA but other hexagonal hydrates produce calcium oxide and C₁₂A₇ at temperatures from 600-1000 °C. In this temperature range, solid state reactions between calcium aluminates, alumina and lime are induced. This leads to increase in

stanju između kalcijum-aluminata, alumine i kreča. Te reakcije povećavaju mehaničku čvrstoću HAC-a, što je na DTA krivoj prikazano nizom sitnih endotermnih pikova.

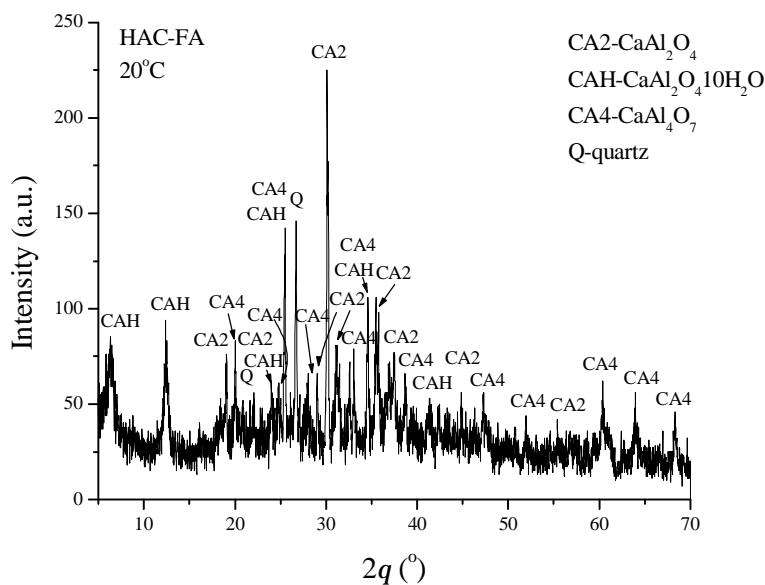
Uočene su izvesne, ali ne preterano značajne kvalitativne promene u sistemu hidratacije ispitivanog veziva koje se javljaju usled zamene 30 % cementa letećim pepelom. Naime, razlike u kvalitetu i kvantitetu produkata hidratacije prouzrokuju male razlike u DTA dijagramima cementa i cement-leteći pepeo baziranog kompozita. Prvi endotermni efekat na DTA krivoj blago je pomeren ka 120 °C kao posledica dodatka letećeg pepela. Na višim temperaturama dodatak letećeg pepela ne prouzrokuje nikakvu značajnu razliku u mehanizmu hidratacije HAC cementne paste. Na taj način, može se zaključiti da novodobijena veziva na bazi otpadnog materijala imaju podjednako dobra termička svojstva kao i standardni visoko-aluminatni cement. Topljenje nije zabeleženo ni do temperature 1100 °C, što govori u prilog dobrim vatrostalnim svojstvima ispitivanog veziva.

XRD difraktogrami ispitivanog kompozitnog veziva kao rezultat mineraloške analize prikazani su na Slikama od 2. do 5. Glavne faze koje su prisutne u HAC-u (bez dodatka) jesu monokalcijum-aluminat i monokalcijum-dialuminat. Leteći pepeo obično sadrži alumosilikatnu staklastu fazu, kvarc i mulit. Magnetit, hematite, fluorit i anhidrit su prisutni u zanemarljivim količinama.

mechanical strength of HAC due to these reactions, which is represented by small endotherms on DTA curve.

Certain, but not significant quality changes in hydrating system of investigated bonding agent are caused by the addition of 30 % of fly ash. Namely, differences in quantity and quality of hydration products cause small differences in recorded DTA curves of cement and cement-fly ash composite. The first endothermic effect on DTA is slightly shifted towards 120 °C as a consequence of fly ash addition. At higher temperatures addition of fly ash does not cause significant differences in quality composition of high-aluminate cement pastes. In this way a new binders based on waste material with equally good thermal properties are obtained. Melting is not recorded at the temperature 1100 °C which attributes to good refractory characteristics of the investigated bonding agent.

XRD diffractograms of investigated composite as result of the mineralogical analysis are given in Figures 2.-5. Major phases normally present in HAC are: monocalcium aluminate and monocalcium dialuminat. Fly ash samples contain aluminosilicate glass, quartz and mullite. Magnetite, hematite, fluorite and anhydrite are usually present in relatively negligible amounts.



Slika 2. XRD difraktogram HAC-FA nakon očvršćavanja na 20 °C
Figure 2. XRD diffractogram of HAC-FA after curing at 20 °C

Na temperaturi 20 °C, fazni sastav vezivnog kompozita HAC-FA jeste sledeći: monokalcijum-aluminat, grosit (CaAl_4O_7), kalcijum-aluminat dekahidrat ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kvarc i amorfna faza. Najzastupljenija faza je CaAl_2O_4 . Faza CaAl_4O_7 nešto manje je zastupljena. $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i kvarc su prisutni u malim količinama. Stepennost kristaliniteta svih prisutnih faza vrlo je nizak.

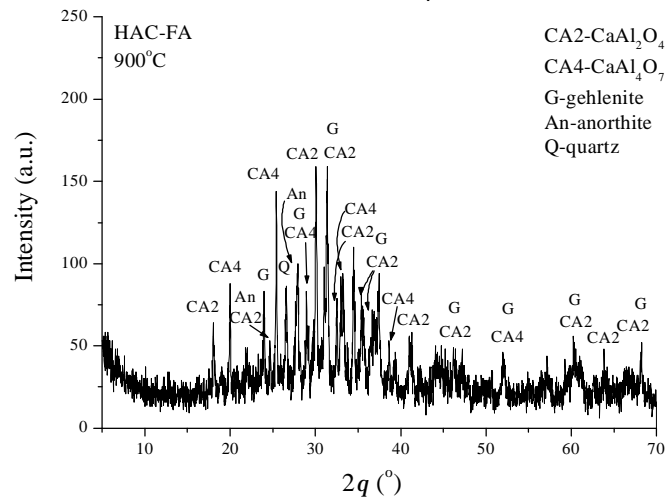
Na temperaturi 900 °C analiza je pokazala sledeći mineraloški sastav: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , gelenit, anortit, kvarc i amorfna faza. Fazni sastav na ovoj temperaturi karakteriše početak kristalizacije gelenita i anortita. Osim toga, faze CaAl_2O_4 i CaAl_4O_7 primetne su u gotovo

Phase composition of the analyzed sample of the composite HAC-FA (at $T=20$ °C) is as follows: monocalcium aluminate (CaAl_2O_4), grossite (CaAl_4O_7), calcium aluminium decahydrate ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), quartz and amorphous matter. The most abundant phase is CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 is less abundant, $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and quartz are present in the smallest amounts in the sample. Crystallinity degree of all present phases is very low.

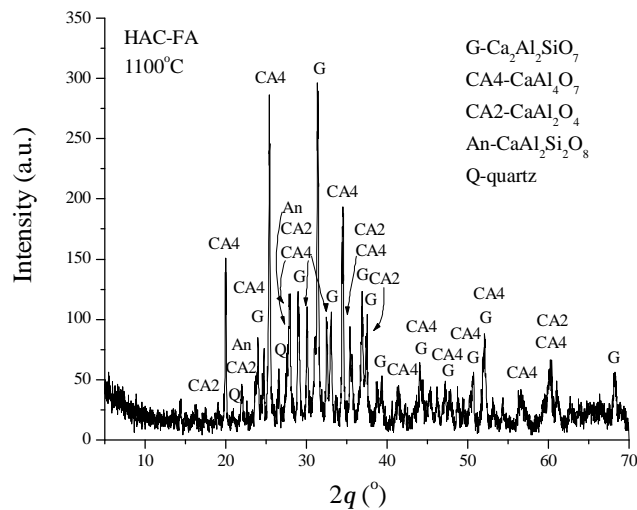
Same sample at $T = 900$ °C shows following phase composition: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , gehlenite, anorthite, quartz, and amorphous matter. Phase composition of the

jednakim količinama, dok je gelenit manje zastupljen. Step en kristaliniteta svih pomenutih faza niži je u poređenju s prethodnim uzorkom.

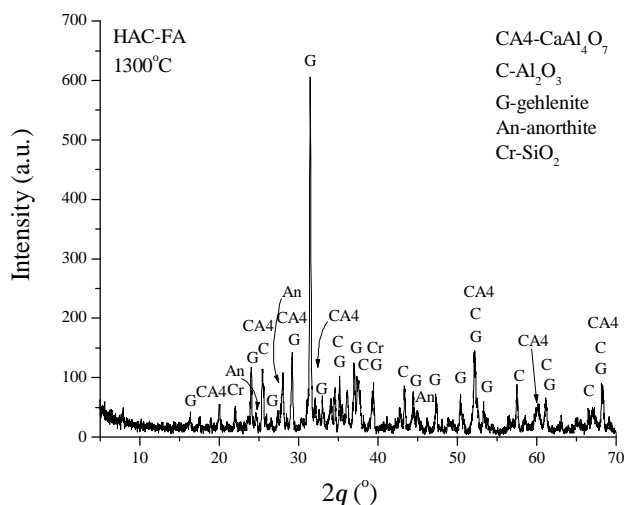
sample characterizes beginning of crystallization of gehlenite and anorthite. Moreover, CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7 are present in nearly equal amounts, while gehlenite is lesser abundant. Crystallinity degree of all present phases is even lower in comparison with the previous sample.



Slika 3. XRD difraktogram HAC-FA nakon termičkog tretmana na 900 °C
Figure 3. XRD diffractogram of HAC-FA after thermal treatment at 900 °C



Slika 4. XRD difraktogram HAC-FA nakon termičkog tretmana na 1100 °C
Figure 4. XRD diffractogram of HAC-FA after thermal treatment at 1100 °C



Slika 5. XRD difraktogram HAC-FA nakon termičkog tretmana na 1300 °C
 Figure 5. XRD diffractogram of HAC-FA after thermal treatment at 1300 °C

Na temperaturi $T = 1100$ °C analizom je ustanovljen sledeći fazni sastav: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , gelenit, anortit, kvarc i amorfna materija. Međutim, u ovom uzorku faze CaAl_4O_7 i gelenit su najzastupljenije, dok je učešće faze CaAl_2O_4 mnogo manje. Stepennost kristaliniteta je znatno viši u poređenju s prethodna dva uzorka, a količina amorfne faze je značajno redukovana.

Na konačnoj temperaturi ($T = 1300$ °C) zabeležen je sledeći fazni sastav: gelenit, Al_2O_3 (korund), CaAl_4O_7 , anortit, SiO_2 (kristobalit). Najzastupljenija faza je gelenit, dok su faze CaAl_4O_7 , korund i anortit znatno manje prisutne. Moguće je prisustvo kristobalita u izrazito maloj količini. U poređenju s prethodno ispitanim uzorcima, stepennost kristaliniteta je najviši.

XRD analiza kompozitnog veziva pokazala je da se s povećanjem temperature menja i fazni sastav uzoraka. XRD spektar je u svim slučajevima bio veoma kompleksan i obično je pokazivao od 40 do 60 pikova. XRD difraktogrami pokazali su da se s povećanjem temperature formiraju sve kompleksnije aluminosilikatne faze. Moguće je da jednostavniji minerali bivaju postepeno inkorporirani u strukturu složenih aluminosilikata pod uticajem povećane temperature. Prvobitni uzorak letećeg pepela sadržao je značajnu količinu silikatne staklaste faze, zajedno s takođe prisutnim kristalnim fazama – kvarcom, hematitom i mulitom. Sinterovanje je smanjilo količinu staklaste faze i kvarca, a s druge strane, uticalo je na povećanje količine mulita i hematita i novoformiranih faza anortita i kristobalita. Difrakcioni pikovi većine pomenutih komponentnih faza javljaju se i u sinterivanim uzorcima veziva, ali su bili ili široki ili slabo izraženi, a u nekim slučajevima su se i preklapali. Primećeno je da se intenzitet pikova navedenih faza s povećanjem temperature takođe povećava, a stepennost kristaliniteta poboljšava. Formiranje faza – rankinita, gelenita, anortita i kristobalita u kompozitima je značajno, jer su termički stabilni – naima, ove faze imaju visoku tačku topljenja čime ujedno utiču i na termičku stabilnost veziva. Iako je intenzitet pikova većine faza slab, njihovo sumiranje i kombinovanje s pikovima minerala prisutnih u vatrostalnim agregatima utiče na formiranje jednog kompozita koji je otporan na visoke temperature [15, 16]. Takav fazni

At $T = 1100$ °C following phase composition was detected: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , gehlenite, anorthite, quartz, and amorphous matter. However, in this sample CaAl_4O_7 and gehlenite are most abundant, while presence of CaAl_2O_4 is much less. Crystallinity degree is notably higher in comparison to the previous two samples and amorphous matter is less present.

At final temperature ($T = 1300$ °C) phase composition is: gehlenite, Al_2O_3 (corundum), CaAl_4O_7 , anorthite, SiO_2 (cristobalite). The most abundant phase is gehlenite, while less present phases are CaAl_4O_7 , corundum and anorthite. There is also possibility of presence of cristobalite but in very small amounts. Crystallinity degree is the highest in comparison with the all previous samples.

XRD analysis of the composite pointed out to certain phase changes occurring with increasing temperature. The XRD spectra in all cases were very complex, usually containing 40–60 peaks. The XRD patterns revealed that with an increase of sintering temperature, more complex aluminosilicates were newly formed. It is possible that simple minerals were gradually incorporated into the complex aluminosilicates when the sintering temperature increased. The original ash contains a significant amount of siliceous glass together with the crystalline phases - quartz, hematite and mullite. Sintering reduces the amount of glassy phase and quartz, and promotes formation of anorthite, mullite, hematite and cristobalite. However, the diffraction peaks of these compounds in sintered samples were broad or poorly developed and in some cases overlap. It was observed that, the peak intensities of these compounds slightly increase and their crystallinity improves with increasing temperature. The formation of rankinite, gehlenite, anorthite and cristobalite in the composites is important because they are thermally stable (i.e. have high melting point) and therefore they contribute to the thermal stability of the composite mixtures. Although most of the peak intensities of these compounds are relatively small - when gathered and combined with peaks of refractory aggregate minerals they influence creating heat enduring material [15, 16]. These results are in good

sastav veziva omogućava dobre mehaničke karakteristike kompozita, prvenstveno visoku pritisku čvrstoću nakon izlaganja visokim temperaturama.

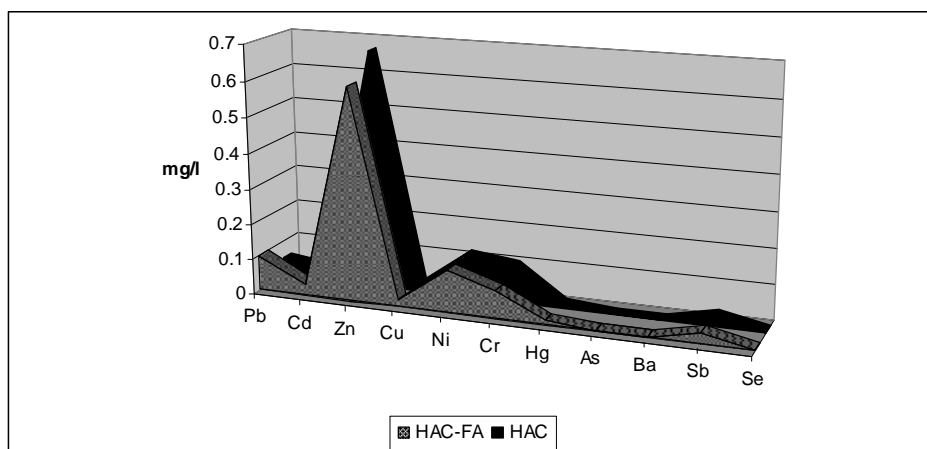
Rezultati luženja, koje je analizirano na uzorku vezivnog kompozita i upoređeno sa uzorkom visokoaluminatnog cementa bez dodatka letećeg pepela, prikazani su na Slici 6. Može se zapaziti da je nivo toksičnih elemenata – Cu, Zn, Se i Cr – niži u kompozitima nego u cementu. Dodatak pepela uticao je na povećanje količine Pb, Ni i As, dok se nivo Sb nije promenio.

SEM mikrofotografije kompozita HAC-FA nakon očvršćavanja na 20 °C i posle termičkog tretmana na T=1300 °C, prikazane su na Slikama 7. i 8. Sa snimaka se može uočiti da poroznost uzorka s povećanjem temperature opada, što objašnjava povećanje pritiska čvrstoće s temperaturom (do promene dolazi iznad 900 °C) [17, 18]. Smanjenje poroznosti i povećanje čvrstoće obično ukazuju na početak sinterovanja i mikrostrukturne promene u smislu zgušnjavanja materijala. Mehanička aktivacija uticala je na promenu izgleda zrna letećeg pepela: postala su sferičnija i staklastija, srednji prečnik zrna je smanjen, sferična zrna su mnogo lakše ispunila prazan prostor zaostao slaganjem cementnih zrna nepravilnog oblika.

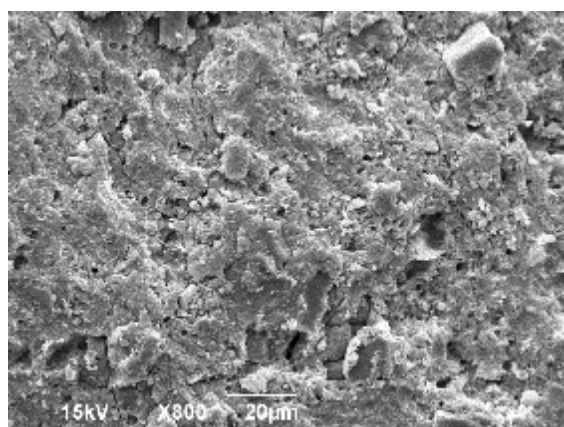
agreement with the retained compressive strength after exposure to high temperatures.

The results of the leaching test performed on the composite and comparison with cement sample without addition of fly ash is given in Figure 6. It can be seen that level of toxic elements – Cu, Zn, Se and Cr is lower in the composite than in cement. Addition of fly ash increased level of Pb, Ni and As, while the level of Sb did not change.

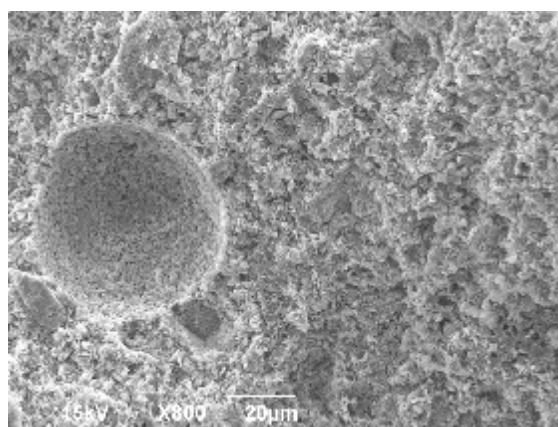
The SEM microphotographs of composite HAC-FA recorded before and after sample firing at T = 1300 °C, are given in Figs. 7 and 8. SEM microphotograph shows that the porosity of the HAC-FA is evidently decreasing with increasing temperature, which explains the increase of compressive strength (above 900 °C) [17, 18]. Decreasing porosity and increasing strength of material usually points out on initiation of sintering process. Mechanical activation destroyed original fly ash particle structure and increased the available surface area. Mechanical activation contributed in the following manner: original fly ash particles gained more spherical and glassy appearance, with particle diameter decreasing and, thus, more easily filling in the voids left behind cement non-spherical particles.



Slika 6. Rezultati luženja HAC-FA i cementa.
Figure 6. Results of leaching test performed on HAC-FA and cement.



Slika 7. SEM mikrofotografija HAC-FA snimljena nakon očvršćavanja na 20 °C.
Figure 7. SEM microphotograph of HAC-FA recorded at 20 °C.



Slika 8. SEM mikrofotografija HAC-FA snimljena nakon tretmana na 1300 °C.
Figure 8. SEM microphotograph of HAC-FA recorded at 1300 °C.

4 ZAKLJUČAK

Ispitivani vezivni kompoziti na bazi visokoaluminatnog cementa i letećeg pepela svojim svojstvima ukazuju na izgledne mogućnosti primene kao termoizolatora i materijala otpornog na visoke temperature. Ovakvo vezivo može se koristiti u betonima ili malterima za primenu u konstrukcijama ili delovima konstrukcija koji će biti izloženi visokim temperaturama ili čak vatri. Ispitivanje je ukazalo na sledeće činjenice:

- Mehanička aktivacija pepela utiče na poboljšanje čvrstoće materijala i unapređenje mehaničkih performansi građevinskih kompozita što se postiže smanjenjem hemijskih i mikrostrukturnih nekompatibilnosti pepela na minimum i otvaranjem mogućnosti upotrebe ovog materijala kao superplastifikatora. Mikrostrukturno-hemijske analize su ukazale na promene koje se javljaju u kompozitima, a konkretna ispitivanja mehaničkih svojstava (pritisnih i savojnih čvrstoće, dimenzionih promena, poroznosti, itd.) biće predmet nastavka i ispitivanja i budućih publikacija.

- Leteći pepeo, kao sirovina, je pokazao pozitivna termička svojstva, kao i zadovoljavajuće termičko ponašanje u vezivnom kompozitu. Naime, kompozit sa dodatkom pepela, pri izlaganju temperaturama do 1300 °C ne pokazuje znake topljenja. Dalja istraživanja baviće se ponašanjem ispitivanih kompozita pod povišenom temperaturom i zadatim opterećenjem (creep).

- DTA analiza je ukazala na blago pomeranje visokotemperaturnih pikova (od 1000 na 900 °C), što znači da je mehanička aktivacija uticala na smanjenje temperature sinterovanja letećeg pepela. Topljenje materijala nije zabeleženo na temperaturama do 1300 °C, što govori u prilog dobrim refraktornim karakteristikama ispitivanog kompozita.

- XRD analiza je ukazala na povećanje kristaliniteta uzoraka kompozita s povećanjem temperature. Formiranje rankinita, gelenita, anortita i kristobalita u kompozitima jeste značajno, jer su te faze termički stabilne i samim tim doprinose termičkoj stabilnosti kompozita.

- Iako u svom sastavu leteći pepeo sadrži određeni nivo toksičnih elemenata, sasvim je bezbedno upotrebiti ovaj nusprodukt kao komponentu u građevinskim materijalima. Pokazano je da su potencijalno toksični elementi/elementi koji su skloni izluživanju u vezivnim kompozitima na bazi letećeg pepela daleko ispod gornjih granica dozvoljenih vrednosti, koje je propisala oficijalna regulativa. Količina polutanta Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb i Se dobijena laboratorijskim testom luženja s vodom, koji je poslužio kao aproksimacija realnog normalnog okruženja, ne pokazuje zabrinjavajuće vrednosti.

ZAHVALNOST

Ovo istraživanje sprovedeno je pod pokroviteljstvom Ministarstva nauke i obrazovanja Republike Srbije, u okviru naučnoistraživačkih projekata 172057 i 45008.

4 CONCLUSION

The developed fly ash-cement composite seems to be a promising thermal-insulation and high temperature resistant material which can be used as bonding agent in concretes or mortars for structures and structural elements that are exposed to high temperatures. The investigation highlighted the following:

- Mechano-activation promoted long-term strength enhancement and improved over-all performances of construction composites by minimizing the chemical and microstructural incompatibility of fly ashes and employing it as superplasticizer. Microstructural-chemical analyses pointed out on certain changes occurring in the composites, however the actual mechanical properties testing (compressive and flexural strength, dimensional change/shrinkage, porosity, etc.) will be conducted in future researches and analyzed in following publications.

- Fly ash, as raw material, showed positive thermal insulation or temperature protection properties and behavior in the cementitious composite. Namely, the composite based on fly ash, does not show any sign of melting when exposed to temperatures up to 1300 °C. In further investigations, thermal behavior of the composite during exposure to the elevated temperature and constant load (i.e. creep) will be tested.

- DTA pointed to the slight shifting of the high temperature peaks (above 900 °C) which means that mechanical activation influenced the decrease of fly ash sintering temperature. Melting of the material is not recorded at the temperature 1300 °C which attributes to good refractory characteristics investigated composite.

- XRD showed that crystallinity of the composite improved with increasing temperature. The formation of rankinite, gehlenite, anorthite and cristobalite in the composites is important because they are thermally stable and therefore they contribute to the thermal stability of the composites.

- Despite the level of toxic elements in fly ash composition it is safe to reapply this side product in building materials. Potentially toxic and/or leachable elements of fly ash based building composite were under upper value limit assigned by official regulative. The following potential pollutants – Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb and Se are proved to be of low concern when fly ash is exposed to standard environmental conditions approximated by laboratory batch water leaching test.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was supported by Serbian Ministry of Science and Education and it was conducted under the following projects: 172057 and 45008.

5 LITERATURA REFERENCES

- [1] Gomes, C.F.S., Nunes, K.R.A., Xavier, L.H., Cardoso, R., Valle: Multicriteria decision making applied to waste recycling in Brazil. *Omega* 36, 395–404, 2008.
- [2] Arenas, C.G., Marrero M., Leiva C., Solís-Guzmán J., Vilches Arenas, L.: High fire resistance in blocks containing coal combustion fly ashes and bottom ash *Waste Management* 31, 1783–1789, 2011.
- [3] Čenejac, A., Radonjanin, V., Malešev M., Bjelaković R.: Poboljšanje energetske efikasnosti građevinskih objekata upotrebom zemlje kao obnovljivog izvora, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 54, br. 1, str. 28-40, 2011
- [4] Todorović, M., Ećim, O., Martinović, I.: Izbor prilaza unapređenju energetske efikasnosti i održivosti zidanih zgrada, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 53, br. 4, str. 5-27, 2010
- [5] Medina A., Gamero P., Querol X., Moreno N., De León B., Almanza M., Vargas G., Izquierdo M., Font O.: Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical Characterization, *J. Hazard. Mater.* 181, 82–90, 2010.
- [6] Wahlstrom M.: Nordic recommendation for leaching tests for granular waste materials, *Sci.Total Environment* 178, 95-102, 1996.
- [7] Vitkova M., Ettler V., Sebek O., Mihaljevic M., Grygar T., Rohovec J.: The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 167, 427–433, 2009.
- [8] van der Sloot H.A., Comans R.N.J., Hjelmar O.: Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils, *Sci. Total Environment* 178, 111-126, 1996.
- [9] Quevauviller P., van der Sloot H.A., Ure A., Muntau H., Gomez A., Rauret G.: Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment, *Sci. Total Environment* 178, 133-139, 1996.
- [10] Rozière E., Loukili A., El Hachem R., Grondin F.: Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks, *Cement and Concrete Research* 39, 1188–1198, 2009.
- [11] Paya J, Monzo J, Borrachero MV, Peris-Mora E, Amahjour F. Mechanical treatment of fly ashes. Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures. *Cem Concr Res*, 30:543–51, 2000.
- [12] C. Leiva, L.F. Vilches, C. Fernández-Pereira, J. Vale, Influence of the type of ash on the fire resistance characteristics of ash-enriched mortars. *Fuel* 84, 1433–1439, 2005.
- [13] C. Leiva, L.F. Vilches, X. Querol, J. Vale, C. Pereira Fernandez, C., Use of zeolitized fly ashes in fire resistant plates. In: *Proceedings of the World of Coal Ash: Science, Applications and Sustainability*, Covington, KY, United States, 2007.
- [14] Radulović, R., Muravljev M., Denisenko I.: Kvalitet cementne košuljice pri njenom izvođenju na klasičan način, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 53, br. 1, str. 52-60, 2010
- [15] Terzić, A., Pavlović, Lj., Radojević Z.: Veza između mehaničkih svojstava i mikrostrukture vatrostalnih kompozita određena nedestruktivnim metodama ispitivanja, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 52, br. 3-4, str. 35-46, 2009
- [16] Jevtić, D., Zakić D.: Eksperimentalna ispitivanja određenih termo-fizičkih i mehaničkih svojstava EPS betona, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 52, br. 2, str. 35-45, 2009
- [17] Janković, K., Nikolić, D., Bojović, D., Lončar Lj.: Neka svojstva betona ultra visokih čvrstoća, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 53, br. 1, str. 43-51, 2010
- [18] Radeka, M.: Karakterizacija mikrostrukture tranzitne zone betona na bazi agregata od recikliranog betona pomoću SEM-a, *Građevinski materijali i konstrukcije*, vol. 52, br. 1, str. 74-81, 2009.

REZIME

SVOJSTVA VATROSTALNOG VEZIVA NA BAZI OTPADNOG MATERIJALA

Anja TERZIĆ
Ljubica PAVLOVIĆ
Ljiljana MILIČIĆ
Zagorka RADOJEVIĆ
Zagorka AČIMOVIĆ PAVLOVIĆ

Leteći pepeo koji je deponovan na otvorenom predstavlja veliki rizik za prirodno okruženje. Održivo rešenje za sprečavanje zagađenja jeste primena letećeg pepela u građevinskim materijalima. Građevinski kompoziti – visokotemperaturna veziva, u kojima je leteći pepeo kombinovan s vatrostalnim komponentama, jesu nova mogućnost za re aplikaciju ovog otpadnog materijala. U ovom istraživanju, ispitivano vezivo dobijeno je na bazi letećeg pepela u kombinaciji s visokoaluminatnim cementom. Leteći pepeo je prethodno bio podvrgnut mehaničkoj aktivaciji. Analiza mineralnih faza pomoću XRD metode naglašena je zbog promena koje u materijalu nastaju s povećanjem temperature. Procesi koji se dešavaju u kompozitu u toku termičkog tretmana od 20 do 1100 °C identifikovani su DTA metodom. Analizirano je luženje i potencijalni uticaj na prirodnu sredinu. Ispitivani kompozit na bazi pepela i cementa pokazao je visoke fizičko-mehaničke performanse i dobra termoizolaciona svojstva. Sveukupni rezultati pokazali su da primena letećeg pepela za dobijanje visokotemperaturnih veziva predstavlja održivo rešenje za problem odlaganja i reciklaže ovog opasnog otpadnog materijala.

Ključne reči: građevinski kompoziti, leteći pepeo, vezivo, toksični elementi, re aplikacija, visokoaluminatni cement.

SUMMARY

PROPERTIES OF REFRACTORY BONDING AGENT BASED ON WASTE MATERIAL

Anja TERZIC
Ljubica PAVLOVIC
Ljiljana MILICIC
Zagorka RADOJEVIC
Zagorka ACIMOVIC PAVLOVIC

The fly ash disposal on open landfills poses significant risk to the environment. Sustainable solution for the pollution-prevention is reuse of fly ash in building materials. Building composites – high temperature bonding agents, in which fly ash is combined with refractory components is new option for reapplication of this waste material. In this study, investigated bonding agent was based on fly ash mixed with high-aluminate cement. Fly ash previously underwent mechanical activation. Mineral phase analysis of the composite by means of XRD was accentuated due to the changes occurring with increasing temperature. Processes taking place during composite thermal treatment from 20 up to 1100 °C were identified by means of DTA method. The leaching behaviour and potential environmental impact of hazardous elements were analyzed. Investigated fly ash-cement composite proved to have high physical and mechanical performances, but also good thermo-insulation characteristics. The overall results showed that application of the fly ash in high-temperature bonding agents is sustainable solution for managing this environmentally hazardous waste material.

Keywords: building composites fly ash, thermo-insulation, toxic elements, reapplication, building composites.