

MIĘDZYNARODOWE CZASOPISMO NAUKOWE  
POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM CHEMII  
I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH I BETONU

ROK XIX/LXXXI  
MARZEC – KWIECIEŃ 2014 r.  
Nr 2

Czasopismo dostępne w wersji elektronicznej na stronie [www.cementwapnobeton.pl](http://www.cementwapnobeton.pl)

cement  
wapno  
beton

**Zbyšek Pavlík, Martin Keppert, Milena Pavlíková, Jaromír Žumář, Jan Fořt, Robert Černý**

Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague,  
Czech Republic

## **Właściwości oraz trwałość zapraw cementowych zawierających denny popiół ze spalania odpadów komunalnych, jako częściowy zamiennik piasku kwarcowego**

## **Mechanical, hygric, and durability properties of cement mortar with MSWI bottom ash as partial silica sand replacement**

### **1. Wstęp**

Przemysłowe odpady są z coraz częściej stosowane do produkcji materiałów budowlanych. Przemysł betonów jest największym odbiorcą tego rodzaju odpadów. Wtórne surowce o właściwościach pucolanowych lub hydraulicznych, a mianowicie pył krzemionkowy (1), nanokrzemionka (2), popioły lotne (3, 4), lub żużle hutnicze (5, 6) są powszechnie stosowane jako zamiennik części cementu portlandzkiego. Denny popiół z węgla może być stosowany jako zamiennik cementu portlandzkiego lub naturalnego kruszywa (6). Popiół lotny z węgla zmieszany z wapnem i cementem portlandzkim został z powodzeniem zastosowany do produkcji autoklawizowanych betonów komórkowych (7). Odpadowe materiały ceramiczne, na przykład pozostałości produkcyjne z produkcji cegły, płyt podłogowych lub dachowych, zmielone do odpowiedniej małkości, mają właściwości pucolanowe i mogą także być stosowane jako drugorzędne spoiwa w zaprawach i betonach (8). Stosowano także z powodzeniem pyły z kamieniołomu do produkcji betonu (9).

Oprócz podanych wyżej materiałów, których stosowanie do produkcji betonu ma już swoją tradycję, jest jeszcze znaczna ilość materiałów odpadowych używanych rzadko w praktyce, ponieważ ich stosowanie jest związane z szeregiem potencjalnych pro-

### **1. Introduction**

Industrial waste products are being used in building materials manufacturing with an increasing frequency, within the last decades. Concrete industry is the greatest consumer of this kind of products. Secondary raw materials having pozzolanic or hydraulic properties, such as silica fume (1), nanosilica (2), fly ashes (3, 4), or metallurgical slags (5, 6) are commonly used as partial Portland cement replacement. Coal bottom ash can be applied as either Portland cement or natural aggregate replacement (6). Coal fly ash mixed with lime and Portland cement has been successfully used in the autoclaved aerated concrete production (7). Waste ceramic materials, such as the residues of ceramic-bricks and floor- and roof-tiles production, ground to a suitable fineness can become active pozzolans, thus can also be used as supplementary binders in mortar- and concrete design (8). Quarry dust has been used successfully in concrete production as well (9).

Besides the above mentioned materials whose incorporation into the concrete mix design is already well established there are, however, still large quantities of waste materials, which are not yet frequently used in the practice because their possible application is accompanied with a number of potential problems from the point of view of their toxicity, chemical stability, durability, etc.

blemów, z uwagi na toksyczność, trwałość chemiczną, trwałość ogólną i inne.

Pozostałości stałe pochodzące ze spalania odpadów komunalnych (PSOK) stanowią obecnie poważne zagadnienie inżynierii materiałowej i badań związanych ze środowiskiem. Nie ulega wątpliwości, że zagospodarowanie tych odpadów stanie się jednym z najważniejszych problemów, ponieważ możliwości ich składowania będą bardzo ograniczone w bliskiej przyszłości (10). W przodujących krajach pierwsze miejsce zajmuje powtórne wykorzystanie odpadów, zdecydowanie wyprzedzając inne metody jeszcze czasem stosowane, głównie ze względów ekonomicznych, lub ze względu na brak innych efektywnych technologii. Spalanie jest szybko rozwijającą się technologią, stosowaną w przypadku komunalnych odpadów stałych. Jako uboczne stałe produkty spalania powstają: popiół denny (PD), popiół lotny (PI) oraz osad ze skrubera (11).

Ilość powstających PI jest znikomo mała [3% masowe wejściowych odpadów] i zawiera zwykle tak dużo chloru (12), że bez złożonej obróbki nie może być stosowana jako dodatek mineralny w materiałach budowlanych, a szczególnie w elementach zbrojonych. Ponadto PI jest uważany za odpad szkodliwy, lub ogólnie odpad wymagający specjalnej kontroli ze względu na dużą zawartość wymywanych metali ciężkich (13-15). W pewnych przypadkach także jako odpad zawierający toksyczne związki organiczne (16), szczególnie polichlorowanych dibenzo-p-dioxyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), benzofuranów i bifenyli [główne zanieczyszczenie organiczne]. Te toksyczne popioły lotne muszą być unieszkodliwiane za pomocą bezpiecznych technologii, ponieważ stosowane w praktyce składowanie na hałdach tych odpadów jest rozwiązaniem tymczasowym z punktu widzenia ochrony środowiska.

Z drugiej strony zawartość chlorków w powstającym, przy spalaniu komunalnych odpadów stałych, popiele dennym (PD) jest pomijalnie mała, w związku z tym stanowi on potencjalny surowiec do produkcji betonu (17). Z punktu widzenia toksyczności PD nie stwarza także takich problemów jak PI (18). W poprzednich badaniach, dotyczących także utylizacji odpadów w formie PD ze spalania stałych odpadów komunalnych, ograniczono się do podstawowych właściwości oraz wytrzymałości zapraw i betonów o różnym składzie (19-23). W tej publikacji przedstawiamy znacznie bardziej rozszerzone badania wpływu PD na właściwości zapraw cementowych, w których poza podstawowymi właściwościami obejmującymi wytrzymałość obejmują także przepuszczalność wody i trwałość.

## 2. Właściwości stosowanych materiałów

Jako jedyne spoivo stosowano cement portlandzki [CEM I 42,5 R]. Naturalny piasek krzemionkowy zastępowano PD ze spalania odpadów komunalnych w ilości 10% [próbki oznaczano MBA 10] oraz 40%, które oznaczano MBA 40. Zawartość cementu i wody była we wszystkich próbkach stała. Zaprawę porównawczą, bez PD, oznaczono MR. Popiół denny najpierw odsiano, pozostawiając

Solid residuals originating from the municipal solid waste incineration (MSWI) process are presently an important subject of materials engineering and environmental research. There is no doubt that the management of this type of waste will become one of the most actual problems of present society because the amount of disposed waste will be strictly limited in the near future (10). In the advanced countries, the recycling approach to the waste treatment is absolutely superior to the other methods that are still used sometimes, mainly for the economical reasons or because of the absence of effective recycling methods. Incineration is a fast increasing technology adopted for the disposal of municipal solid waste (MSW). Within the incineration process, solid residues composed of bottom ash (BA), fly ash (FA) and scrubber residues are produced (11).

The amount of produced FA is negligible (3% by mass of the unburned MSW) and is usually so chloride-rich (12) that without complex treatment it cannot be used as mineral addition in cement-based mixtures, especially for reinforced concrete structures. Additionally, FA is regarded as hazardous waste or general waste requiring special controls due to its high concentration of leachable heavy metals (13 – 15), and in some cases to the presence of toxic organic compounds (16), especially of polychlorinated dibenzo-p-dioxines (PCDD), polychlorinated dibenzofuran (PCDF) benzofurans and biphenyls phenols (POP compounds – persistent organic pollutants). These highly toxic fly ashes should be detoxified by safe technologies, because the current practice of landfilling of these materials is quite provisional from an environmental point of view.

On the other hand, the content of chlorides in MSWI bottom ash is negligible; thus it could be potentially used for concrete manufacturing (17). From the toxicity point of view, BA does not exhibit such problems as FA as well (18). The previous studies involving the application of MSWI bottom ash in mortar and concrete were aimed mainly at the basic characterization and mechanical properties of the particular hardened mixes (19 – 23). In this paper, we present a significantly more complex investigations on the effect of BA on the properties of cement mortar, which besides the basic characterization, basic physical properties and mechanical properties include also moisture transport and storage parameters and durability properties.

## 2. Materials and their basic characterization

Ordinary Portland cement (CEM I 42.5 R) was used as the only binder in the analyzed cement mortar mixes. Silica sand as natural aggregate was replaced by 10% (this material will be denoted as MBA 10 in what follows) and 40% (MBA 40) of MSWI BA, while cement and water quantities were kept constant. For the sake of comparison, a reference mixture denoted as MR without any BA incorporation was studied as well. The BA was firstly sieved, and only the 0-4 mm fraction was used in the mix preparation. The composition of the studied mortar mixtures is given in Table 1.

tylko frakcję 0–4 mm, którą stosowano do przygotowania próbek zapraw. Składy zapraw podano w tablicy 1.

Skład chemiczny PD oraz cementu portlandzkiego oznaczono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej, a wyniki analiz podano w tablicy 2. Stosowana aparatura do analizy fluorescencyjnej dawała jedynie wyniki pół-ilościowe i z tego względu podane składły mają jedynie orientacyjne znaczenie [można oczekiwąć dużego błędu na poziomie 20%]. Potwierdza się bardzo mała zawartość chlorków w PD, co jest bardzo korzystne z uwagi na korozję zbro-

Tablica 2 / Table 2

#### SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW DENNYCH I CEMENTU, WT %

#### CHEMICAL COMPOSITION OF MSWI BA AND CEM I 42.5 R, IN MASS %

Component	Content/Zawartość	
składnik	MSWI BA	CEM I 42.5 R
SiO <sub>2</sub>	33.5	19.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.8	5.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4	3.8
CaO	19.4	63.3
MgO	2.0	1.0
SO <sub>3</sub>	9.3	4.2
ZnO	0.8	-
Na <sub>2</sub> O	3.6	0.02
K <sub>2</sub> O	1.9	1.1
TiO <sub>2</sub>	1.5	0.3
Cl	1.1	0.05
Σ	97.1	99.4

jenia, w przypadku zastosowania tego popiołu w betonach konstrukcyjnych. Podstawowe właściwości PD, a mianowicie gęstość pozorna i właściwa, pH wyciągu po ługowaniu, rozpuszczalność i aktywność pucolanową podano w tablicy 3. Morfologię PD pod elektronowym mikroskopem skaningowym pokazano na rysunku 1. Mikroanaliza rentgenowska wskazuje na obecność krzemianów, tlenków Al, Fe i Ca, stłuczki szklanej, siarczanu wapnia i minimalnej ilości innych domieszek.

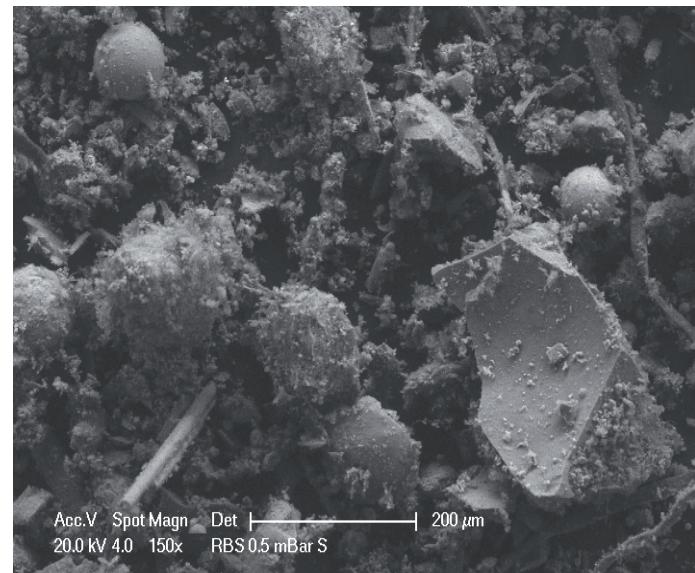
Rozkład wymiarów ziaren obu kruszyw oznaczono metodą laserową [Analysette 22 Micro Tec plus – Fritsch] i analizą sitową. Wyniki pokazano na rysunkach 2–4. Na podstawie pomiarów laserowych można stwierdzić, że PD ma największą zawartość frakcji od 0,1 do 100 µm, natomiast naturalny piasek w zakresie 100–1000 µm. Potwierdza to także analiza sitowa. Z praktycznego punktu

Tablica 1 / Table 1

#### SKŁAD ZAPRAW

#### COMPOSITION OF THE MORTARS

Component/Składnik		MR	MBA 10	MBA 40
CEM I 42.5 R	g	500	500	500
Bottom ash/Popiół denny	g	-	150	600
Natural aggregate (quartz sand), 0/4 mm Piasek kwarcowy	g	1 500	1 350	900
Water/Woda	ml	260	260	260



Rys. 1. Mikrostruktura popiołu dennego pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Fig. 1. SEM micrograph of MSWI BA

The chemical composition of BA and Portland cement as determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis is presented in Table 2. XRF is just a semi-quantitative technique; hence the results have to be taken into account just as indicative (an error as high as 20 % may be estimated). We can see that the amount of chlorides in BA is very low, what is beneficial from the point of view of possible reinforcement corrosion in case of application of studied materials in construction concrete. The basic material characteristics of BA, namely the powder density, matrix density, pH of leachate, solubility and pozzolanic activity are summarized in Table 3. SEM image of the studied BA is given in Figure 1. The EDS analysis indicated silicates, Al, Fe, and Ca oxides, scrap glass, calcium sulphate, and further minority compounds.

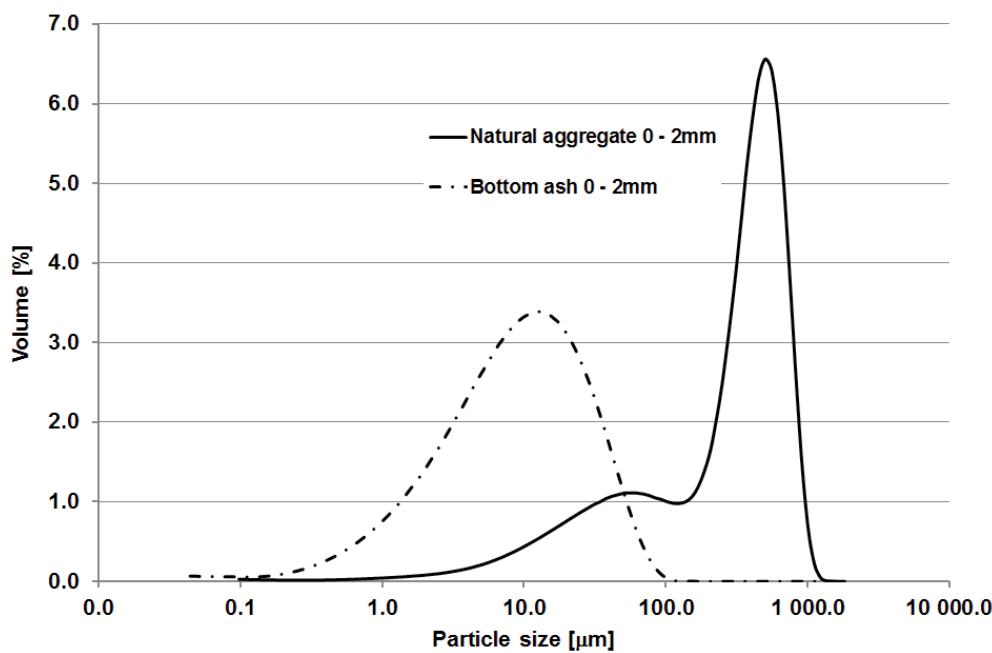
Particle size distribution of both applied aggregates was determined by laser diffraction method (Analysette 22 Micro Tec plus – Fritsch) and sieving analysis. The results are presented in Figs. 2 - 4. Looking at the data measured by laser diffraction in the particle size

Table 3 / Tablica 3

#### BASIC PROPERTIES OF BOTTOM ASH

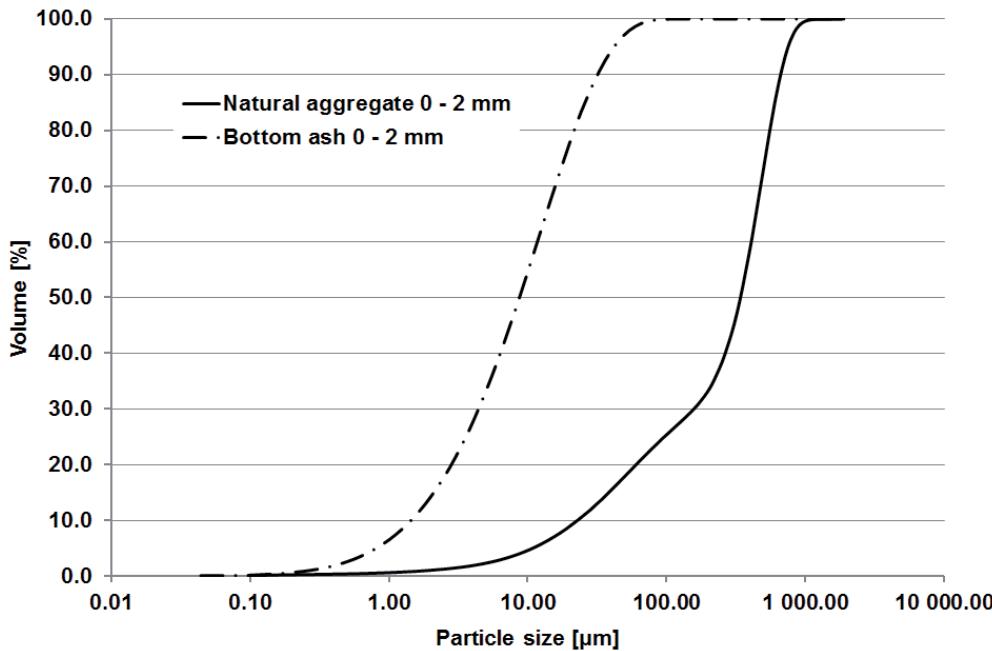
#### WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU DENNEGO

Powder density Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Matrix density Gęstość właściwa kg/m <sup>3</sup>	pH of leachate wyciągu	Water solubility Rozpuszczalność w wodzie, %	Pozzolanic activity Aktywność pucolanowa
1 180	2 630	9.3	10	Yes/tak



Rys. 2. Rozkład ziarnowy piasku i popiołu dennego, granulometr laserowy.

Fig. 2. Particle size distribution of sand and bottom ash measured by laser diffraction.



Rys. 3. Krzywe kumulacyjne rozkładu ziarnowego piasku i PD, pomiar laserem.

Fig. 3. Cumulative particle size distribution of sand and BA measured by laser diffraction.

widzenia stosowanie PD uzupełniało krzywą ziarnową piasku co miało korzystny wpływ na porowatość zaprawy.

### 3. Metody

#### 3.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Zmierzono gęstość pozorną i właściwą oraz porowatość otwartą. Z zapraw przygotowano po pięć kostek o boku 50 mm. Względny błąd metody pomiarowej wynosił 5% i był głównie spowodowany niejednorodnością materiału. Gęstość pozorną oznaczono na

range of 0–1 mm, one can see that BA was finer than natural aggregate. BA had majority of its particles in the range of 0.1–100  $\mu\text{m}$ , whereas for the natural aggregate it was within 100–1,000  $\mu\text{m}$ . The same feature was observed also in the case of sieving analysis, where the whole range of particle size was analyzed. From a practical point of view, the applied BA completed the grain-size curve of natural aggregate what was beneficial for proper hydration of dry material mixtures and development of their porous structure.

### 3. Experimental methods

#### 3.1. Basic physical properties

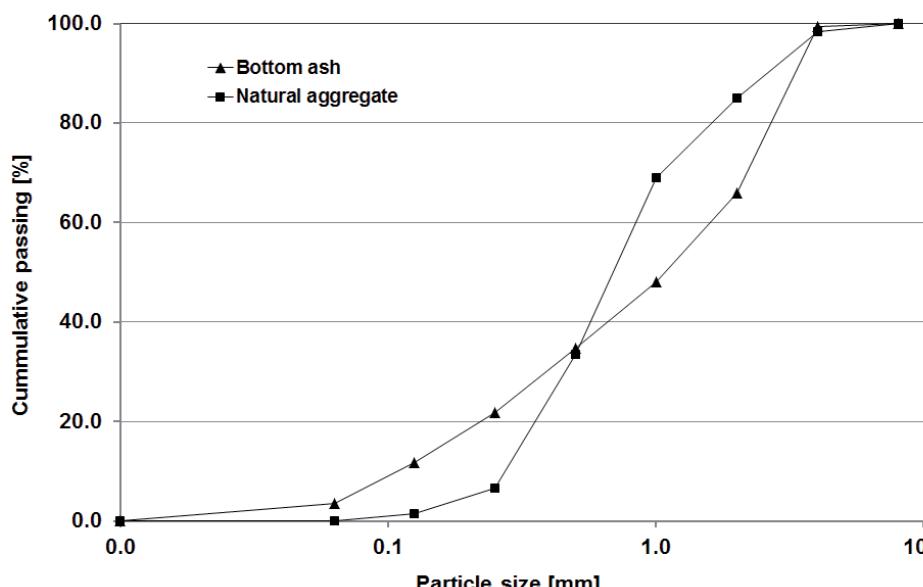
The bulk density, matrix density, and total open porosity were measured. The experiments were done on 5 cubic samples of side 50 mm. The relative expanded uncertainty of applied testing method was 5% and was mainly due to material inhomogeneity. Bulk density was determined from the measurement of sample sizes (using digital length meter) and its dry mass. The matrix density was accessed by helium pycnometry using Pycnomatic ATC (Thermo Scientific). The accuracy of the gas volume measurement using this device is  $\pm 0.01\%$  from the measured value, whereas the accuracy of used analytical balances is  $\pm 0.0001\text{ g}$ . On the basis

of bulk density and matrix density measurements, the total open porosity  $\psi$  [%] was calculated as

$$\psi = 100(1 - \rho_b / \rho_{mat}), \quad [1]$$

where  $\rho_b$  [ $\text{kg/m}^3$ ] is the bulk density and  $\rho_{mat}$  [ $\text{kg/m}^3$ ] the matrix density.

The pore size distribution of investigated materials was measured by mercury intrusion porosimetry using Pascal 140 and 440 (Thermo). At the evaluation of measured data, the circular cross section of capillaries was assumed.



Rys. 4. Kumulacyjny rozkład ziarnowy piasku i PD, analiza sitowa.

Fig. 4. Cumulative particle size distribution of sand and BA, measured by sieving test.

podstawie wymiarów próbek, z zastosowaniem liczbowego miaru długości, i ich suchej masy. Gęstość właściwą oznaczono za pomocą piknometru helowego [Pycnomatic ATC]. Dokładność miaru objętości gazu za pomocą tego urządzenia jest  $\pm 0,01\%$  wartości mierzonej, natomiast dokładność stosowanej wagi analitycznej wynosi  $\pm 0,0001$  g. Na podstawie zmierzonej gęstości pozornej i właściwej obliczono porowatość otwartą  $\psi$  [%] z wzoru:

$$\psi = 100(1 - \rho_b / \rho_{mat}), \quad [1]$$

gdzie  $\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>] jest gęstością pozorną, a  $\rho_{mat}$  [kg/m<sup>3</sup>] gęstością właściwą.

Rozkład wymiarów porów materiałów mierzono za pomocą porozymetrii rtęciowej, stosując aparat Pascal 140 i 440 (Thermo). Przy ocenie danych pomiarowych założono kołowy przekrój poprzeczny kapilar.

### 3.2. Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość na zginanie stwardniałych zaczynów, po ich dojrzewaniu przez 28 dni w środowisku o wilgotności względnej 100%, oznaczono zgodnie z normą czeską ČSN EN 12390-5 (24). Stosowano beleczki o wymiarach 40x40x160 mm. Wytrzymałość na ściskanie oznaczano zgodnie z normą ČSN EN 12390-3 na beleczkach po oznaczeniu wytrzymałości na zginanie, przy czym powierzchnia obciążana miała wymiary 40x40 mm (25).

Dynamiczny moduł Younga oznaczano za pomocą dwóch różnych metod, a mianowicie metodą ultradźwiękową i rezonansową (26). Oznaczenia wykonywano na beleczkach o wymiarach 300x40x20 mm, a sam pomiar przeprowadzano w kierunku podłużnym.

Metoda ultradźwiękowa opiera się na pomiarach czasu przejścia fali ultradźwiękowej wysłanej z nadajnika i wędrującej przez materiał. W pomiarach stosowano nadajnik DIO 562, pracujący na częstotliwości 50 KHz. Związek pomiędzy dynamicznym modelem

### 3.2. Mechanical properties

The bending strength of hardened mortars that were stored 28 days in relative humidity of 100% was determined using the procedure described in the standard ČSN EN 12390-5 (24). For the measurement, prismatic samples having dimensions of 160 x 40 x 40 mm were used. The compressive strength was measured according to the standard ČSN EN 12390-3 (25) on the portions of prisms broken in bending test; the loading area was 40 x 40 mm.

Young's modulus was measured by two different dynamic methods, namely the pulse ultrasonic method and the resonance method (26). In the experiments, the samples were prisms having dimensions of 300 x 40 x 20 mm, and the measurements were performed in longitudinal direction.

The ultrasonic pulse method is based on the measurement of travel time of ultrasonic wave launched from the device and passing through the material. For the measurement we used device DIO 562 working on the frequency of 50 KHz. The relationship between dynamic Young's modulus  $E_p$  [MPa], wave velocity  $v$  [m/s] and material bulk density  $\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>] is given as:

$$E_p = \rho_b v^2. \quad [2]$$

The resonance method is based on determination of system first resonance frequency by help of piezoelectric resonator applied to the sample (Fig. 5). The Young's modulus  $E_r$  [MPa] is then expressed as

$$E_r = 4\rho_b l^2 f^2, \quad [3]$$

$$E_r = 4 \frac{m}{ab} l f^2, \quad [4]$$

where  $l$  [m] is the sample length,  $f$  [Hz] the longitudinal resonance frequency,  $a$  [m] the height and  $b$  [m] the width of the studied sample in case of rectangular cross-section.

### 3.3. Water transport parameters

A free water intake experiment (27) that represents the simplest technique for the characterization of the ability of porous materials to absorb water and transport it by capillary forces was performed at first. Using this experiment, the water transport in the studied materials was characterized by water absorption coefficient and sorptivity. Sorptivity  $S$  [m/s<sup>1/2</sup>] is defined as:

$$I = S \cdot t^{1/2}, \quad [5]$$

where  $I$  [m] is the cumulative absorption of water and  $t$  [s] the time of this absorption. Eq. [5] is a simplification of the general expression

Younga  $E_p$  [MPa], szybkością fali  $v$  [m/s] i gęstością pozorną materiału  $\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>] wyraża zależność:

$$E_p = \rho_b v^2. \quad [2]$$

Metoda rezonansowa opiera się na oznaczeniu na układzie pierwszej częstotliwości rezonansowej za pomocą rezonatora przyłożonego do próbki [rysunek 5]. Moduł Younga  $E_p$  [MPa] można wyrazić jako:

$$E_r = 4\rho_b I^2 f^2, \quad [3]$$

$$E_r = 4 \frac{m}{ab} I f^2, \quad [4]$$

gdzie  $I$  [m] jest długością próbki,  $f$  [Hz] podłużną częstotliwością rezonansową,  $a$  [m] wysokością, a  $b$  [m] szerokością badanej próbki, w przypadku prostokątnego przekroju poprzecznego.

### 3.3. Parametry transportu wody

Najpierw przeprowadzono doświadczalny pomiar nasiąkliwości wody (27), który jest najprostszą metodą oznaczenia zdolności porowatego materiału do absorbowania wody i jej transportu pod działaniem podciągania kapilarnego. W tym doświadczeniu, transport wody w badanym materiale określa absorpcja wody i współczynnik sorpcyjności. Sorpcyjność  $S$  [m/s<sup>1/2</sup>] określa wyrażenie:

$$I = S \cdot t^{1/2}, \quad [5]$$

gdzie  $I$  [m] jest zbiorczą absorpcją wody, a  $t$  [s] jest czasem absorpcji. Równanie [5] jest uproszczeniem ogólnego wzoru określającego kumulacyjną masę wody wyrażoną jako pierwiastek kwadratowy z czasu, który jest powszechnie stosowany w teorii dyfuzji, który otrzymuje się go dzieląc oryginalne równanie:

$$I = A \cdot t^{1/2} \quad [6]$$

przez gęstość wody  $\rho_w$  [kg/m<sup>3</sup>]. W równaniu [6]  $i$  [kg/m<sup>2</sup>] jest masą wody, a  $A$  [kg/m<sup>2</sup>s<sup>1/2</sup>] współczynnikiem absorpcji wody, który łączy się z sorpcyjnością równaniem [7]:

$$A = S \cdot \rho_w. \quad [7]$$

Doświadczalne stanowisko do pomiaru absorpcji składa się ze zbiornika z wodą, natomiast próbka wisła przyczepiona do automatycznej wagi, będąc zanurzona 1-2 mm w wodzie, przy czym jej cztery boczne płaszczyzny są uszczelnione przed wchłanianiem wody i pary. Automatyczna waga rejestruje w sposób ciągły wzrost masy próbki. W oparciu o wyniki pomiarów oblicza się współczynnik absorpcji i sorpcyjność wody analogicznie jak w pracy (27). Pomiaru przeprowadzano na 5 próbkach każdego materiału, o wymiarach 50x50x50 mm. Uszczelnienie bocznych powierzchni próbki żywicą epoksydową zapewniało jednokierunkowy transport wody, której ilość oznaczano susząc próbki w 100°C.

Dyfuzyjność wody jako funkcję zawartości wilgoci oznaczano jako odwrotność profili wilgotności, zmierzonych doświadczalnie w trakcie jednokierunkowego podciągania wody przez próbkę. W pomiarach tych stosowano beleczki o wymiarach 20x40x300 mm.

for the cumulative mass of water in terms of the square-root-of-time rule that is commonly employed in the diffusion theory, which is obtained by dividing the original equation

$$i = A \cdot t^{1/2} \quad [6]$$

by the density of water  $\rho_w$  [kg/m<sup>3</sup>]. In Eq. (6),  $i$  [kg/m<sup>2</sup>] is the cumulative mass of water and  $A$  [kg/m<sup>2</sup>s<sup>1/2</sup>] the water absorption coefficient that is related to the sorptivity according to the Eq. (7),

$$A = S \cdot \rho_w. \quad [7]$$

Experimental arrangement of sorptivity test consisted of tank filled with water, and the sample, sealed with water and vapor-proof material on four lateral sides, hung on automatic balance and is immersed 1-2 mm in the water. The automatic balance allowed continuous recording of mass increase of the sample. On the basis of measured results, the water absorption coefficient and water sorptivity were calculated according to the procedure described in (27). In the measurements, 5 samples of each material were tested, having the size of 50 x 50 x 50 mm. The samples were insulated on all lateral sides by epoxy resin in order to ensure 1-D water transport and dried at 100°C.

Moisture diffusivity as function of moisture content was determined on the basis of inverse analysis of moisture profiles that were measured at a 1-D vertical water suction experiment. For the measurement, bars with the dimensions of 20 x 40 x 300 mm were used. Epoxy resin was employed for water- and vapor-proof insulation on the lateral sides to assure 1-D moisture transport. In the determination of moisture profiles, the dry specimens were put in contact with water. After chosen time intervals, the samples were cut into several pieces. The moisture content was then determined in each piece by gravimetric method. The inverse analysis of moisture profiles is based on assumed mode of moisture transport. Here, the moisture transport was described by non-linear diffusion equation (Eq. 8) with constant initial and boundary conditions which characterized well the conditions of the suction experiment

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \operatorname{div}(\kappa(w) \cdot \operatorname{grad} w) \quad [8]$$

$$w(0, t) = w_1, \quad [9]$$

$$w(\infty, t) = w_2, \quad [10]$$

$$w(x, 0) = w_2, \quad [11]$$

where  $\kappa(w)$  [m<sup>2</sup>/s] is the moisture dependent moisture diffusivity,  $t$  [s] the time, and  $w$  [kg/kg] the moisture content.

Calculation of moisture diffusivity was done using the Matano method (28). Since this method is well known, we introduce here only the final formula for the calculation of moisture diffusivity,

$$\kappa(w_0) = \frac{1}{2t_0} \left( \frac{dw}{dz} \right)_{z=z_0} \int_{z_0}^{\infty} z \frac{dw}{dz} dz \quad [12]$$

where  $w_0 = w(z_0, t_0)$  is moisture content at the position  $z_0$  and time  $t_0$ .

Podobnie jak w poprzednich pomiarach boczne powierzchnie próbek izolowano żywicą epoksydową w celu zapewnienia jedno-kierunkowego transportu wody. Do oznaczenia profili wilgotności stosowano suche próbki, zanurzane w wodzie. Po określonym czasie cięto próbki na szereg kawałków. Zawartość wilgoci oznaczano w każdym kawałku grawimetrycznie. Analiza profili wilgotności opierała się na założonym rodzaju transportu wody. Transport wody opisywano za pomocą nieliniowego równania dyfuzji [8] ze stałymi brzegowymi warunkami, które dobrze charakteryzowały warunki doświadczalne:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \operatorname{div}(\kappa(w) \cdot \operatorname{grad} w) \quad [8]$$

$$w(0, t) = w_1, \quad [9]$$

$$w(\infty, t) = w_2, \quad [10]$$

$$w(x, 0) = w_2, \quad [11]$$

gdzie ( $\kappa(w)$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] dyfuzyjność wody zależna od wilgotności,  $t$  [s] czas, a  $w$  [ $\text{kg}/\text{kg}$ ] zawartość wilgoci).

Dyfuzyjność wilgoci obliczano metodą Matano (28). Ponieważ metoda ta jest dobrze znana podajemy tylko wzór końcowy do obliczenia dyfuzyjności wilgoci:

$$\kappa(w_0) = \frac{1}{2t_0 \left( \frac{dw}{dz} \right)_{z=z_0}} \int_{z_0}^{\infty} z \frac{dw}{dz} dz \quad [12]$$

gdzie  $w_0 = w(z_0, t_0)$  jest zawartością wilgoci w pozycji  $z_0$  i w czasie  $t_0$ .

### 3.4. Retencja wody

Do pomiaru izoterm sorpcji i desorpcji stosowano urządzenie DVS-Advantage (Surface Measurement Systems Ltd) [w pracy (29) podane są szczegóły]. Zakres wilgotności względnej objętej stosowanym aparatem jest 0 – 98% z dokładnością  $\pm 0,5\%$ , a pomiar może być wykonywany w przedziale temperatur od 5 do 60°C. Przed pomiarami sorpcji/desorpcji próbki suszono w celu ustalenia suchej masy. Następnie próbki poddawano działaniu następującej wilgotności względnej [WW]: 0, 20, 40, 60, 80 i 98% w 25°C. Następnie WW obniżano w podobny sposób w celu przeprowadzenia pełnego cyklu sorpcja/desorpcja. Aparat pracował w układzie  $dm/dt$  – zmiany masy w czasie. Poszczególne kroki zmian wilgotności względnej były stałe i wynosiły 0,00004%/min.

Krzywe retencji wody określają gromadzenie wody w materiale w ponad-higroskopijnym zakresie wilgotności. Definiuje się je jako zależność ciśnienia w kapilarach ( $p_c$ ) od zawartości wilgoci. Dla oznaczenia retencji wody stosowano urządzenie z miseczką ciśnieniową (30).

### 3.5. Trwałość

Badania odporności na mróz przeprowadzono zgodnie z normą czeską ČSN 73 1322/Z1 (31). Badano próbki po 28 dniach normowego dojrzewania. Jeden cykl zamrażania/rozmrzania wymaga 4 godzin zamrażania w -20°C i 2 godzin rozmrażania

### 3.4. Water storage parameters

A DVS-Advantage (Surface Measurement Systems Ltd.) device was used for the measurement of sorption and desorption isotherms of studied materials [see (29) for details]. The relative humidity range of applied device is 0 – 98% with accuracy  $\pm 0.5\%$ , whereas the measurement can be done in temperature interval 5 – 60 °C. For the vapor sorption/desorption step experiments, the samples were dried to establish the dry mass. Then, the samples were exposed to the following relative humidities (RH): 0, 20, 40, 60, 80, and 98% at 25°C. The RH was then decreased in a similar manner to accomplish a full sorption/desorption cycle. The device was working at  $dm/dt$  mode (mass variation over time). Fix value  $dm/dt = 0.00004\%/\text{min}$  was set for all relative humidity steps.

Water retention curves characterize the accumulation of water in material in over-hygroscopic moisture range. They are defined as dependence of capillary pressure ( $p_c$ ) on moisture content. The water retention curves of concrete were measured using a pressure plate device, according to the method described in details in the report (30).

### 3.5. Durability

Frost resistance tests were carried out according to the standard ČSN 73 1322/Z1 (31). The samples were tested after 28 days of standard curing. One single freezing/thawing cycle requires 4 hours freezing at -20°C and 2 hours thawing in 20°C warm water. The total number of applied cycles was 75. After every 25 cycles, the compressive strength of cubic samples was measured according to ČSN EN 12390-3 (25) and the frost-resistance coefficient was calculated as the ratio of compressive strength after freeze/thaw test and without frost exposure.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Basic physical properties

Basic material properties of studied mortars are given in Table 4. One can see that the partial replacement of natural aggregate led to a decrease in bulk density of the mortars containing BA in comparison with the reference material. On the other hand, the matrix density remained basically the same. The decrease in bulk density was thus reflected in the increase of the total open porosity of BA containing mortars.

Results of mercury porosimetry analysis are presented in Figures 6 and 7. The cumulative curve was in a good agreement with the total open porosity values accessed using gravimetric measurement of bulk density and helium pycnometry. The MBA 10 mortar showed for pore diameters 0.07 – 100 µm a very similar pore size distribution as the reference material MR. For these two materials, the differences were observed only in the pore diameter range of 0.003 – 0.07 µm. Material MBA 40 was characteristic by higher pore volume in the whole range of studied pore diameters, whereas the largest differences from the mortar MR were observed for pore diameters 0.003 – 0.07 µm.

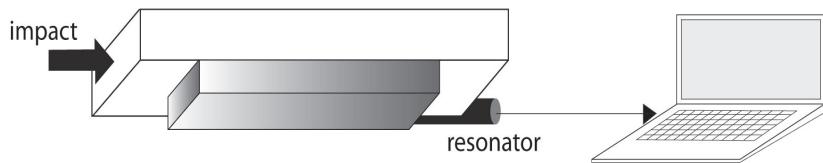


Fig. 5. Stand of the ultrasonic resonance method

Rys. 5. Stanowisko pomiarowe za pomocą rezonansu ultradźwiękowego

Table 4 / Tablica 4

#### BASIC PHYSICAL PROPERTIES OF MORTARS

##### WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW

Mortar Zaprawa	Bulk density Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Matrix density Gęstość właściwa kg/m <sup>3</sup>	Total open porosity Porowatość otwarta %
MR	2 105	2 662	21.9
MBA 10	2 013	2 671	24.6
MBA 40	1 911	2 650	27.9

w ciepłej wodzie, w temperaturze +20°C. Próba obejmuje 75 cykli. Po każdym 25 cyklach bada się wytrzymałość na ściskanie próbek kostkowych zgodnie z normą CSN EN 12390-3 (23) i oblicza współczynnik odporności na mróz jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbki po zamrażaniu/rozmrzaniu do próbki dojrzewającej w warunkach normowych.

## 4. Wyniki i dyskusja

### 4.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Podstawowe właściwości zapraw podano w tablicy 4. Wynika z nich, że częściowe zastąpienie naturalnego kruszywa powoduje spadek gęstości pozornej zapraw z dodatkiem PD. Z drugiej strony gęstość właściwa pozostała praktycznie niezmieniona. Zmniejszenie gęstości pozornej zostało więc spowodowane wzrostem porowatości otwartej zapraw zawierających PD.

Wyniki pomiarów porowatości porozymetrem rtęciowym pokazano na rysunkach 7 i 8. Krzywe kumulacyjne są zgodne z całkowitą otwartą porowatością, wynikającą z pomiarów grawimetrycznych gęstości pozornej i piknometrii helowej. Zaprawy MBA 10 wykazały w zakresie 0,07 – 100 µm bardzo podobny rozkład porów do zapra-

Tablica 5 / Table 5

#### MECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW

#### MECHANICAL PROPERTIES OF TESTED MORTARS

Mortar Zaprawa	Compressive strength Wytrzymałość na ściskanie, MPa	Bending strength Wytrzymałość na zginanie MPa	Young's modulus ultrasonic method Moduł Younga- metoda ultradźwiękowa, GPa	Young's modulus - resonance method Metoda rezonansowa, GPa
MR	42.9	7.4	23.9	25.9
MBA 10	44.4	7.5	21.7	21.7
MBA 40	41.6	7.2	19.5	19.4

### 4.2. Mechanical properties

The mechanical properties are summarized in Table 5. The compressive and bending strengths of mortar MBA 10 were higher, as compared to the reference mortar. On the other hand, 40% replacement of natural aggregate by bottom ash led to a slight decrease in mechanical strength. However, even in this case, the obtained strengths were very promising from the point of view of possible application of this BA-modified mortar in the practice. It should be noted that the good mechanical properties of mortars containing BA were achieved despite their significantly higher porosity (Table 4). The explanation can be found in the pozzolanic activity of BA (Table 3). Apparently, BA took part in the hydration process and acted not only as aggregate but partially also as binder. Thus, it played an important role in the decrease of interstitial transition zone porosity.

It is generally recognized that Young's modulus of cementitious composites is increasing with increasing strength but this was not our case (Table 5). The dynamic Young's modulus values acquired by two independent methods featured reasonable agreement in the case of the mortars with BA addition: the mortar MBA 10, with higher strength, caused Young's modulus reduction of 8 %, and MBA 40 with lower strength it was 13%. However, this rule was not followed if MBA 10 was compared with MR. Explanation may lie in the substantial differences of the properties of BA and quartz sand. BA is porous, thus its strength and Young's modulus is lower than for quartz. This could result in the decrease of Young's modulus of mortars with BA, as compared to the reference material.

### 4.3. Water transport parameters

Water sorptivity and water absorption coefficient are given in Table 6. The liquid water transport was slowed down with the increasing amount of BA in the mix. For MBA 40, the water absorption coefficient was even only slightly worse than for high performance concrete (32, 33). This was not in a good agreement with the porosity results (Table 4, Figs. 6, 7). The explanation may be seen in the changes in pores interconnection due to BA application, as well as in the changes in contact angle that significantly affects the wettability of materials. The used BA had different morphological

wy porównawczej MR. Różnice występowały jedynie w zakresie wymiarów porów od 0,003 do 0,07  $\mu\text{m}$ . Zaprawa MBA 40 wyróżniała się większą objętością porów w całym zakresie badanych wymiarów, natomiast największe różnice w stosunku do zaprawy MR występowały w zakresie 0,003 – 0,07  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne zebrane w tablicy 5. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaprawy MBA 10 była większa w porównaniu do porównawczej. Równocześnie zastąpienie 40% naturalnego kruszywa popiołem dennym powodowało nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej. Jednak nawet w tym przypadku uzyskana wytrzymałość była bardzo obiecująca z punktu widzenia możliwego praktycznego zastosowania PD w zaprawach. Trzeba

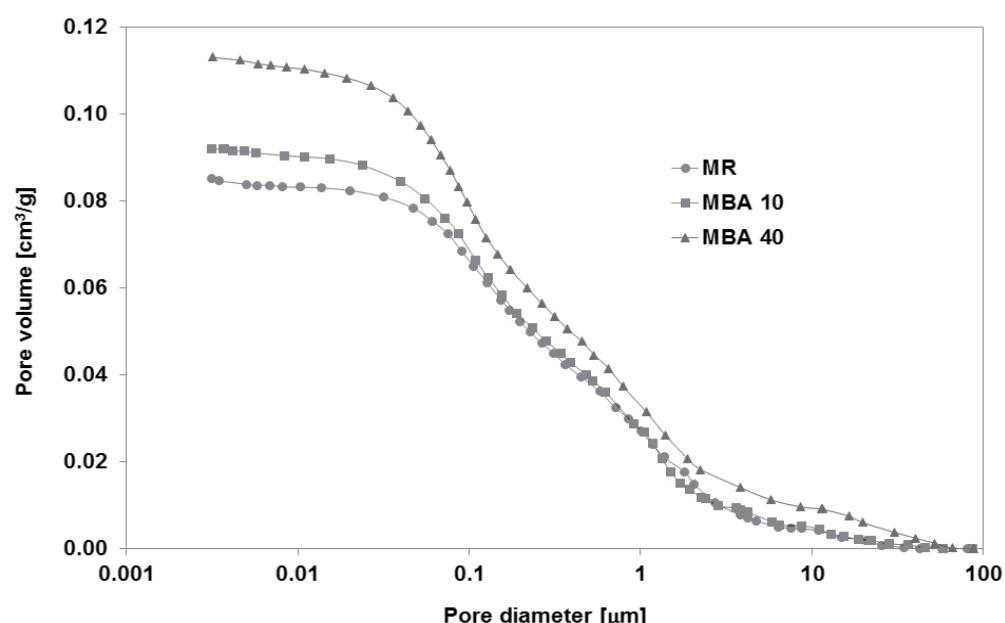
Table 6 / Tablica 6

#### LIQUID WATER TRANSPORT PROPERTIES

#### WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWE WODY

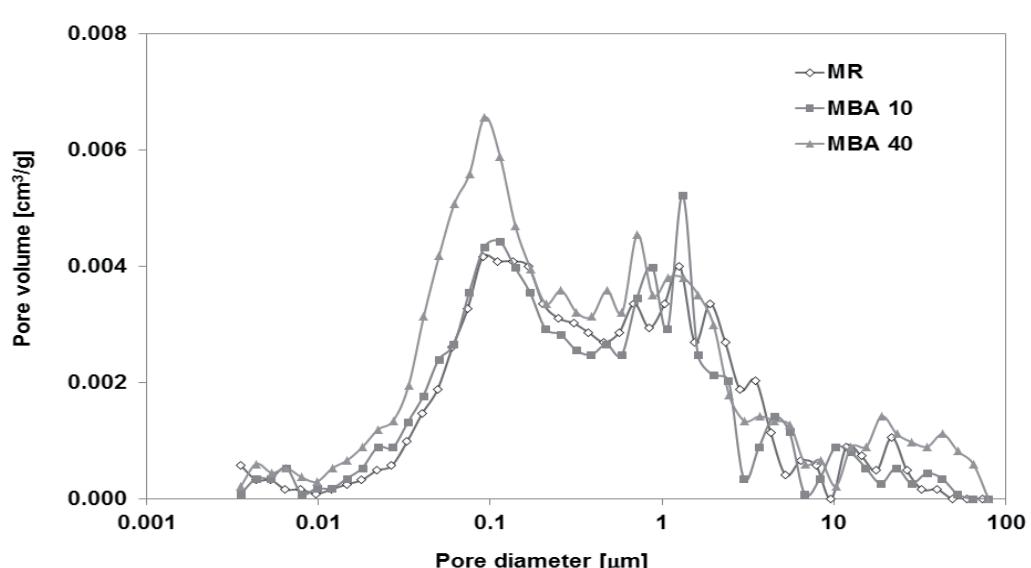
Mortar	Water sorptivity, Sorpcyjność, $\text{m}^2/\text{s}^{1/2}$	Water absorption coefficient, Współczynnik absorpcji, $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^{1/2}$
MR	1.7E-5	0.017
MBA 10	1.5E-5	0.015
MBA 40	1.1E-5	0.011

character than quartz; this might induce contact angles changes and consequently the deceleration of liquid water transport in mortars MBA 10 and MBA 40.



Rys. 6. Kumulacyjny rozkład wielkości porów w zaprawach.

Fig. 6. Cumulative pore size distribution of the mortars.



Rys. 7. Rozkład wielkości porów.

Fig. 7. Pore size distribution.

Moisture dependent moisture diffusivity calculated from moisture profiles corresponding to 28 days of water penetration is presented in Fig. 8. Moisture diffusivity was for all the tested materials very low. Similar values of moisture diffusivity can be observed for common cement based composites of similar strength and porosity. From a qualitative point of view, the results were in a good agreement with the data obtained in the sorptivity test (Table 6). The fastest water transport exhibited reference mortar MR. With the increasing amount of BA in mortars, the moisture diffusivity significantly decreased in the whole range of moisture content.

#### 4.4. Water storage parameters

Sorption isotherms are presented in Fig. 9. In the relative humidity range of 0 – 40%, all three tested mortars exhibited similar mass increase, i.e., similar water vapor storage capability. On the other hand, in the relative humidity interval of 40 – 98% a slight increase of mass of adsorbed water vapor was observed with the increasing amount of BA in the mortars. For the maximum moisture content (98% relative humidity) MBA 10 exhibited 10% higher water vapor absorption than MR, and for MBA 40 it was 13%. The similar adsorption behavior of all tested mortars in the relative humidity interval of 0 – 40%

zauważać, że uzyskano dobre właściwości mechaniczne zapraw zawierających PD, pomimo ich znacznie większej porowatości [tablica 4]. Wyjaśniać to może większa aktywność pucolanowa PD [tablica 3]. Widocznie PD uczestniczyło w procesie hydratacji, odgrywając nie tylko rolę kruszywa lecz także częściowo spoiwa. Spełniało więc ważną rolę w zmniejszeniu porowatości strefy przejściowej.

Przyjmuje się powszechnie, że moduł Younga kompozytów cementowych ulega zwiększeniu ze wzrostem wytrzymałości, jednak w tym przypadku tak nie było [tablica 5]. Dynamiczny moduł Younga, zmierzony dwoma metodami wykazywał dobrą zgodność w przypadku zapraw z dodatkiem PD, porównywanych między sobą. MBA 10 miał większą wytrzymałość i większy moduł Younga,

occurred in the conditions where only monomolecular adsorption took place. For relative humidity over 40%, the multimolecular adsorption of water and capillary condensation were more likely to occur in MBA 10 and MBA 40, having higher amount of pores in the corresponding range of pore diameters (Fig. 6). All the analyzed mortars were also characteristic by a relatively high hysteresis of water vapor accumulation. This indicated a substantial amount of bottle-neck pores.

Water retention curves are presented in Fig. 10. They show that the mass of accumulated water decreased with the increasing amount of applied BA. This was in an overall agreement with the results obtained for water transport parameters which decreased with the increasing BA amount as well (Table 6, Fig. 8).

In the mathematical models describing water transport in porous materials the moisture storage is mostly expressed by a single valued function. Therefore, the measured sorption isotherms (Fig. 10) and water retention curves (Fig. 10) were unified into the cumulative moisture storage functions (Fig. 11) using the procedure described in (34).

#### 4.5. Durability

Results of frost resistance measurement are given in Table 7. The exposure of mortars to 50 freezing/thawing cycles did not cause any remarkable changes in their compressive strength. 75 freezing cycles already brought along certain decrease of MBA 10 strength and, in particular, the reference mortar strength dropped nearly to one half. On the other hand, MBA 40 preserved its compressive strength even after 75 cycles and its freeze/thaw resistance was comparable with high performance concrete (32, 33). The frost resistance coefficient after 75 cycles was increasing fast with increasing BA content. Generally, concrete is considered frost resistant when the frost resistance coefficient  $k > 0.75$  (31). Thus, while the reference mix did not meet this criterion, both MBA 10 and MBA 40 did.

It should be noted that, nowadays, there is not any clear and generally accepted parameter which would enable to assess the frost resistance of concrete in advance (35). Some technical standards recommend the

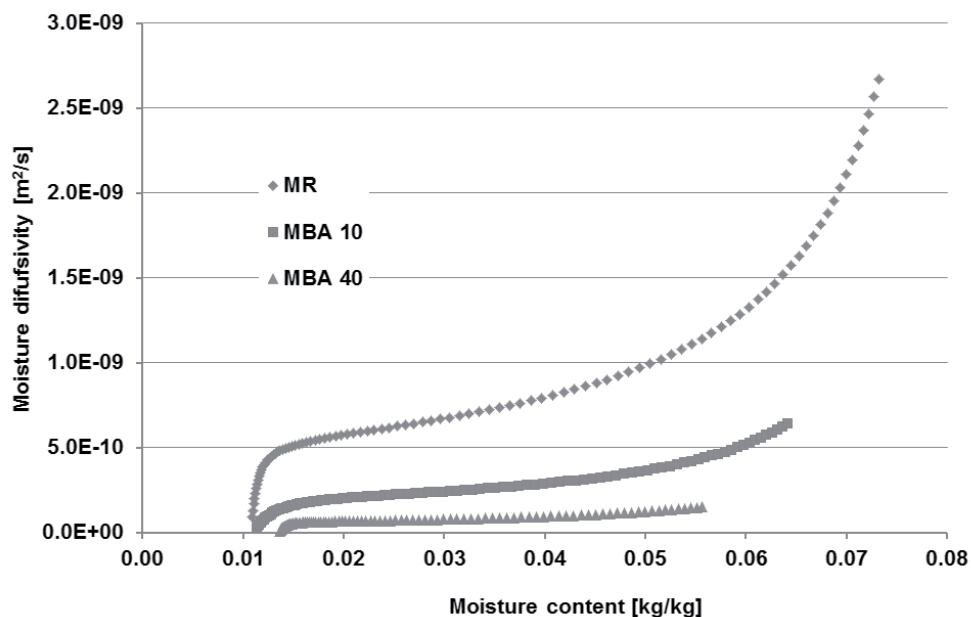


Fig. 8. Water diffusivity as a function of the mortar moisture content

Rys. 8. Dyfuzyjność wody w funkcji zawartości wilgoci w zaprawach

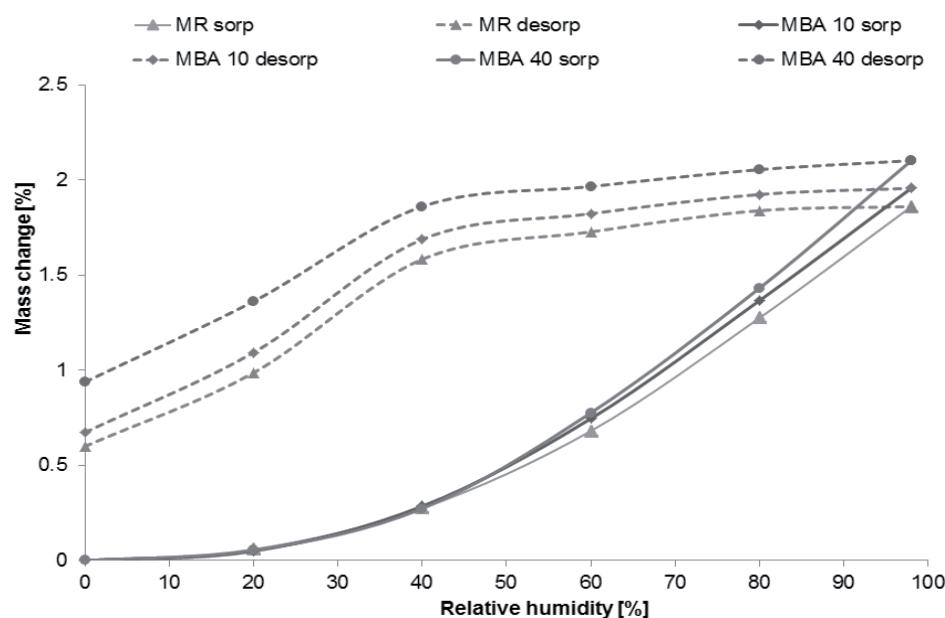


Fig. 9. Sorption and desorption isotherms of the mortars

Rys. 9. Izotermy sorpcji / desorpcji zapraw

a MBA 40 mniejszą wytrzymałość i moduł Younga. Równocześnie porównanie MR z MBA 10 nie spełniało tej reguły: MR miało mniejszą wytrzymałość ale większy moduł Younga. Wyjaśnienia można szukać w znacznych różnicach właściwości PD i piasku kwarcowego. PD jest porowaty, stąd jego moduł Younga jest mniejszy niż kwarc. Może to powodować mniejszy moduł Younga zapraw z dodatkiem PD w porównaniu do zaprawy odniesienia.

#### **4.3. Transport wody**

W tablicy 6 podano sorpcyjność wody i współczynnik absorpcji. Transport wody ulegał spowolnieniu ze wzrostem ilości PD w mieszance. W przypadku MBA 40 współczynnik absorpcji wody był nieznacznie gorszy niż betonu o wysokich właściwościach (32,33). Nie było to w dobrej zgodności z pomiarami porowatości [tablica 4, rysunki 7 i 8]. Może to być spowodowane zmianami porów ciągłych, spowodowanych dodatkiem PD, jak również w zmianach kąta zwilżania, co znacznie wpływa na zwilżalność materiału. PD ma inną morfologię od kwarcu; może to powodować zmiany kąta zwilżania, a więc zmniejszenie szybkości transportu wody w zaprawach MBA 10 i MBA 40.

Dyfuzyjność wody obliczoną z profili zawartości wilgoci, odpowiadającej nasączaniu wodą w ciągu 28 dni, pokazano na rysunku 9. Dyfuzyjność wody była dla wszystkich próbek bardzo mała. Podobne wartości dyfuzyjności wody występują w kompozycjach cementowych o podobnej wytrzymałości i porowatości. Z jakościowego punktu widzenia wyniki te były w dobrej zgodności z danymi uzyskanymi w pomiarach sorpcji [tablica 6]. Największą szybkość transportu wody stwierdzono dla próbki porównawczej zaprawy MR. Ze wzrostem zawartości PD w zaprawach dyfuzyjność wody znacznie spadała, w całym zakresie jej zawartości.

#### **4.4. Retencja wody**

Izotermy sorpcji pokazano na rysunku 10. W zakresie względnej wilgotności od 0 do 40% wszystkie trzy badane zaprawy wykazywały podobny przyrost masy, to jest podobną zdolność do retencji pary wodnej. Z drugiej strony, w zakresie wilgotności względnej od 40 do 98% występował niewielki wzrost masy zaabsorbowanej pary wodnej wraz ze wzrostem zawartości PD w zaprawach. W przypadku maksymalnej wilgotności [98% wilgotności względnej] zaprawa MBA 10 wykazywała 10% większą absorpcję niż MR, a MBA 40 większą o 13%. Podobne właściwości sorpcyjne

air entraining to increase the frost resistance of concrete, but final frost resistance probably depends on a complex character of particular material. In the case described in this paper, MBA 40 was possibly somewhat favored by its higher porosity in the pore size range above 100 µm where the water had enough place to freeze. The lower water transport parameters of mortars containing BA (Table 6) can provide another possible explanation of their better freeze/thaw resistance.

### **5. Conclusions**

Experimental results presented in this paper showed a good potential for the applicability of MSWI bottom ash as partial replacement of natural aggregates in cement based composites. The obtained results can be summarized as follows:

- BA was finer than commonly used natural aggregates. It exhibited majority of its particles in the range of 0.1 – 100 µm, whereas for natural aggregates it was 100 – 1 000 µm. Thus, BA properly completed the grain-size curve of natural aggregates in cement mortar.
- Open porosity of studied mortars increased with the increasing amount of BA. The mortars containing BA had significantly higher amount of pores in the range of 0.003 – 0.07 µm.
- Compressive and bending strengths of mortars with BA were comparable with the reference cement mortar despite their higher porosity. This was probably linked with the pozzolanic activity of BA which, in the matter of fact, acted partially as a binder.
- Liquid water transport parameters decreased with the increasing amount of BA in the mortar. This can be caused by the different morphology of BA particles in comparison with natural aggregate which could induce changes in the contact angle.
- The capability of water vapor accumulation was in the relative humidity range of 0 – 40% the same for all studied mortars. For higher relative humidity, the mortars with BA adsorbed higher amount of water vapor than the reference mortar which was caused by their higher porosity.
- Water retention capability of studied mortars decreased with the increasing amount of BA in the mortar. This was in accordance with their lower water transport parameters.

Tablica 7 / Table 7

WYNIKI BADAŃ ODPORNOŚCI NA ZAMRAŻANIE/ROZMRAŻANIE

RESULTS OF FREEZE/THAW RESISTANCE TESTS

Mortar	Compressive strength after 28 days of standard curing Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach MPa	Compressive strength after 50 cycles Wytrzymałość na ściskanie po 50 cyklach MPa	Compressive strength after 75 cycles Wytrzymałość na ściskanie po 75 cyklach MPa	Frost resistance coefficient after 75 cycles Współczynnik odporności na mróz po 75 cyklach
MR	42.9	39.0	22.7	0.53
MBA 10	44.4	44.5	34.1	0.77
MBA 40	41.6	42.7	39.9	0.96

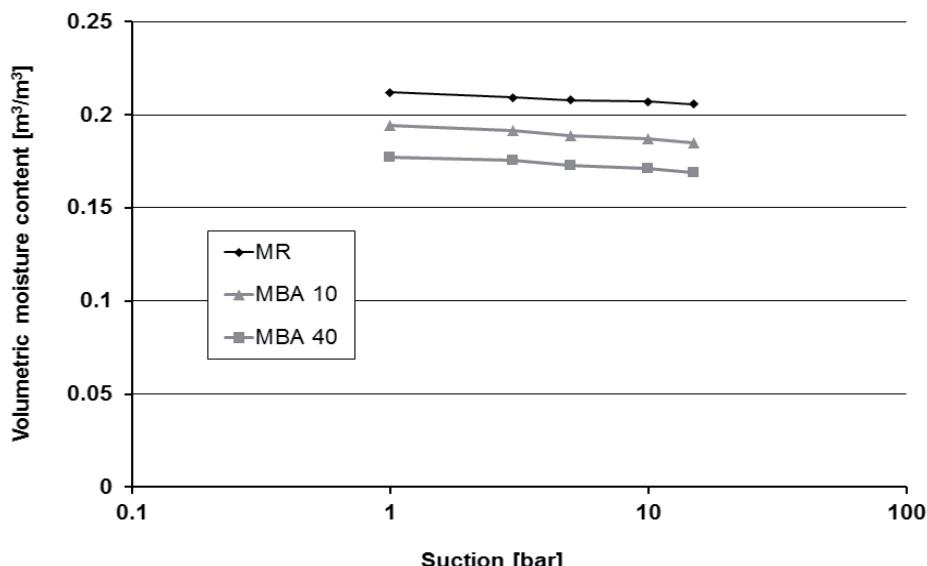
wszystkich zapraw występuała w zakresie wilgotności względnej 0–40%, w której zachodziła tylko adsorpcja monomolekularna. W przypadku wilgotności względnej większej od 40% występowała raczej adsorpcja multimolekularna i kondensacja kapilarna dla próbek zapraw MBA 10 i MBA 40, które zawierały większą zawartość porów, o odpowiednich średnicach [rysunek 7]. Wszystkie badane zaprawy wyróżniały się stosunkowo dużą histerezą akumulacji pary wodnej. Świadczyło to o znacznej ilości porów o kształcie „butelki atramentu”.

Krzywe retencji wody pokazano na rysunku 11. Masa zgromadzonej wody malała z rosnącym dodatkiem PD. Było to w zgodności z wynikami otrzymanymi dla transportu wody, który także ulegał spowolnieniu z rosnącą zawartością PD [tablica 6, rysunek 8].

W modelach matematycznych opisujących transport wody w materiałach porowatych retencja wilgoci jest najczęściej wyrażona przez funkcję jednowartościową. Z tego względu uzyskane pomiarowo izotermy sorpcji [rysunek 9] i krzywe retencji wody [rysunek 10] połączono w funkcje kumulacyjne retencji wilgoci [rysunek 11], stosując metodę opisaną przez Groenewelta i Bolta (34).

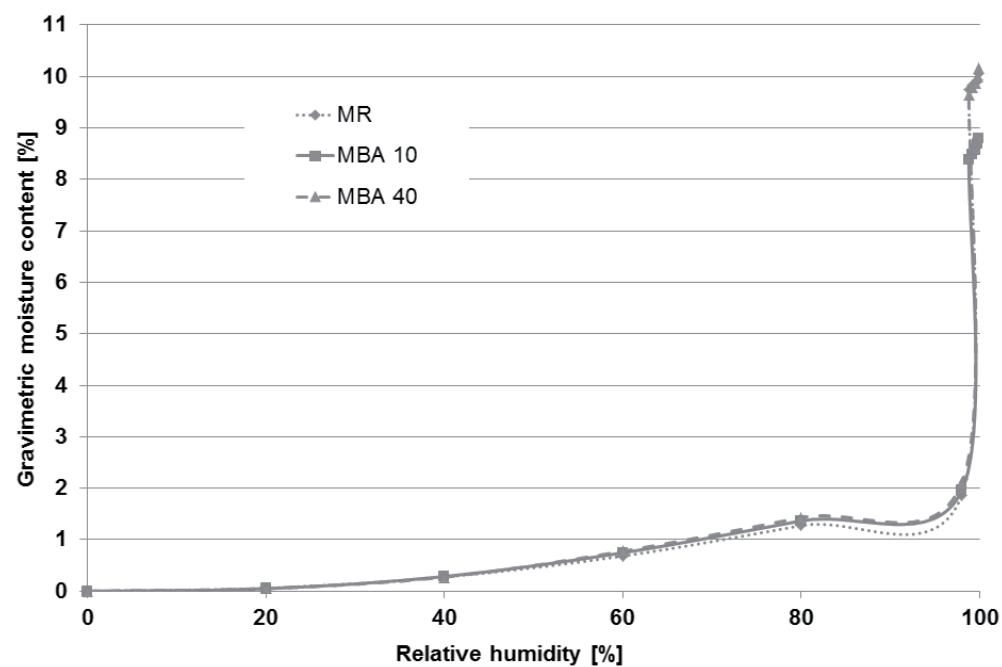
#### 4.5. Trwałość

Wyniki badań odporności na mróz podano w tablicy 7. Poddanie próbek 50 cyklom zamrażania/rozmrzania nie pociągnęło za sobą widocznych zmian wytrzymałości na ściskanie. 75 cykli spowodowało już pewien spadek wytrzymałości zaprawy MBA 10, a szczególnie wytrzymałość zaprawy odniesienia spadła nieomal do połowy. Natomiast próbki zaprawy MBA 40 zachowały tę samą wytrzymałość nawet po 75 cyklach i ich odporność na zamrażanie jest porównywalna z odpornością betonu o wysokich właściwościach (32, 33). Współczynnik odporności na mróz wzrastał szybko po przekroczeniu 75 cykli ze wzrostem zawartości PD. W zasadzie beton uważany jest za odporny na mróz, jeżeli współczynnik odporności  $k > 0,75$  (31). Tak więc o ile zaprawa odniesienia nie spełniała tego kryterium, obie zaprawy MBA 10 i MBA 40 spełniały ją.



Rys. 10. Krzywe retencji wody zmierzone za pomocą płytka ciśnieniowej.

Fig. 10. Water retention curves measured by the pressure plate device.



Rys. 11. Krzywe kumulacyjne retencji wody.

Fig. 11. Cumulative moisture storage functions.

– Both mortars containing BA were classified as frost resistant, contrary to the reference mortar. In addition, the freeze/thaw resistance coefficient of the analyzed mortars increased with the increasing amount of BA. The very high frost resistance of the mortar with 40% of natural aggregate replaced by BA was attributed mainly to the higher amount of pores with larger diameter and lower water transport parameters.

#### Acknowledgement

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No P105/12/G059.

Należy podkreślić, że dzisiaj brak jest jasnego i ogólnie akceptowanego parametru, który pozwoliłby przewidywać odporność betonu na mróz (35). W niektórych normach zaleca się napowietrzanie w celu zwiększenia odporności betonu na mróz, jednak właściwość ta zależy od złożonych cech materiałowych. W przypadku opisanym w pracy MBA 40 miało korzystniejsze właściwości ze względu na większy udział porów większych od 100 µm, w których woda miała wystarczająco dużo miejsca do przemiany w lód. Gorsze właściwości transportowe zapraw z dodatkiem PD [tablica 6] mogą wskazywać na inną możliwą przyczynę ich lepszej odporności na zamrażanie/rozmrzanie.

## 5. Wnioski

Wyniki doświadczalne uzyskane w pracy wskazują duże możliwości wykorzystania popiołu dennego ze spalania stałych odpadów komunalnych jako zamiennika naturalnych kruszyw w kompozycjach cementowych. Otrzymane wyniki mogą być podsumowane następująco:

- PD miał mniejsze rozdrobnienie od stosowanych naturalnych kruszyw. Wykazywał zawartość głównej frakcji w zakresie od 0,1 do 100 µm, podczas gdy zastępowane nim naturalne kruszywo od 100 do 1000 µm. W związku z tym PD korzystnie uzupełniał krzywą ziarnową kruszywa naturalnego w zaprawie cementowej.
- Porowatość otwarta zapraw wzrosła ze wzrostem zawartości PD. Zaprawy zawierające PD mają znacznie większą zawartość porów w zakresie 0,003 – 0,07 µm.
- Wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw z dodatkiem PD były porównywalne z zaprawą odniesienia pomimo ich większej porowatości. Może to być związane z właściwościami pucolanowymi tych popiołów, które spełniają częściowo rolę spoiwa.
- Właściwości związane z transportem wody uległy zmniejszeniu ze wzrostem zawartości PD w zaprawach. Jest to prawdopodobnie związane z różną morfologią cząstek PD co może powodować różnice kąta zwilżania.
- Zdolność do gromadzenia pary wodnej była taka sama dla wszystkich zapraw, w zakresie wilgotności względnej od 0 do 40%. Przy większych wilgotnościach względnych zaprawy z dodatkiem PD adsorbowały większą ilość pary wodnej od zaprawy odniesienia, co było spowodowane ich wyższą porowatością.
- Zdolność zapraw do retencji wody malała ze wzrostem zawartości PD. Pozostawało to w zgodności z ich mniejszą zdolnością do transportu wody.
- Obie zaprawy zawierające PD były odporne na działanie mrozu, w przeciwieństwie do zaprawy odniesienia. Ponadto współczynnik odporności na zamrażanie/rozmrzanie zapraw ulegał zwiększeniu ze wzrostem zawartości PD. Bardzo duża odporność na mróz zaprawy zawierającej 40% zastąpienie piasku przez PD wiązała się prawdopodobnie z większą zawartością porów o większych średnicach oraz z gorszymi wskaźnikami transportu wody.

## Literatura / References

1. Y. Li, J. J. Chen, A. K. H. Kwan, Roles of water film thickness in fresh and hardened properties of mortar. *Adv. in Cem. Res.* **25**, 171-182 (2013).
2. E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, S. Mijowska, P. Sikora, The influence of nanosilica with different morphology on the mechanical properties of cement mortars. *Cement Wapno Beton*, **79**, 24-32 (2013).
3. M. Jalal, M. Fathi, M. Farzad, Effects of fly ash and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete. *Mechanics of Materials*, **61**, 11-27 (2013).
4. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, Fly-Ash Influence on the Properties of High Performance Concrete. *Cement Wapno Beton*, **75**, 189-204 (2009).
5. W. Grzmil, Z. Owsiak, The influence of carbonation of self-compacting concrete with granulated blastfurnace slag addition on its chosen properties. *Cement Wapno Beton*, **79**, 137-144 (2013).
6. H. K. Kim, H. K. Lee, Effects of High Volumes of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Bottom Ash on Flow Characteristics, Density, and Compressive Strength of High-Strength Mortar. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **25**, 662-665 (2013).
7. R. Drochytka, J. Zach, A. Korjenic, J. Hroudová, Improving the energy efficiency in buildings while reducing the waste using autoclaved aerated concrete made from power industry waste. *Energy and Buildings*, **58**, 319-323 (2013).
8. J. P. Gonçalves, L. M. Tavares, R. D. Toledo Filho, E. M. R. Fairbairn, Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. *Construction and Building Materials*, **23**, 1971–1979 (2009).
9. M. C. Nataraja, T. S. Nagaraj, A. Reddy, Proportioning concrete mixes with quarry wastes. *Cement Concrete and Aggregates*, **23**, 81–87 (2001).
10. M. Keppert, Z. Pavlík, V. Tydlitát, P. Volfová, S. Švarcová, M. Šyc, R. Černý, Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. *Waste Management Research*, **30**, 1041-1048 (2012).
11. M. Keppert, P. Reiterman, Z. Pavlík, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement of Portland cement and fine aggregates in concrete. *Cement Wapno Beton*, **77**, 187-193 (2010).
12. Z. Pavlík, M. Keppert, M. Pavlíková, P. Volfová, R. Černý, Environmental friendly concrete production using municipal solid waste incineration materials, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, **148**, 325-334 (2011).
13. H. S. Shi, L.L. Khan, Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 750–754 (2009).
14. Y. Yang, Y. Yang, Q. Wang, Q. Huang, Release of heavy metals from concrete made with cement from cement kiln co-processing of hazardous wastes in pavement scenarios. *Environmental Engineering Science*, **28**, 35–42 (2011).
15. C. Lampris, J. A. Stegemann, M. Pellizon-Birelli, G. D. Fowler, C. R. Cheeseman, Metal leaching from monolithic stabilized/solidified air pollution control residues. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 1115–1123 (2011).
16. J. R. Conner, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Van Nostrand-Reinhold, New York 1990.
17. M. Collepardi, S. Collepardi, D. Ongaro, A.Q. Curzio, M. Sammartino, Concrete with Bottom Ash from Municipal Solid Wastes Incinerators. Proc. of 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona, 289-298, 2010.
18. H. A. Razak, S. Naganathan, S. N. A. Hamid, Performance appraisal of industrial waste incineration bottom ash as controlled low-strength material, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 862-867 (2009).

## Podziękowanie

Praca była finansowana przez Czech Science Foundation, w ramach projektu nr P105/12/G059.

19. O. Gines, J. M. Chimenos, A. Vizcarro, J. Formosa, J. R. Rosell, Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 643-650 (2009).
20. R. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro, L. Santoro, Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash. *Waste Management*, **31**, 281-288 (2011).
21. S. Sorlini, A. Abba, C. Collivignarelli, Recovery of MSWI and soil washing residues as concrete aggregates. *Waste Management*, **31**, 289-297 (2011).
22. Z. Pavlík, M. Keppert, M. Pavlíková, P. Volfová, R. Černý, Application of MSWI Bottom Ash as Alternative Aggregate in Cement Mortar. *Management of Natural Resources. WIT Transactions on Ecology and the Environment*, **148**, 335-342 (2011).
23. R. del Valle-Zermeño, J. Formosa, J. M. Chimenos, M. Martínez, A. I. Fernández, Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material. *Waste Management*, **33**, 621–627 (2013).
24. ČSN EN 12390-5. Testing of hardened concrete – Part 5: Bending strength. Czech Standardization Institute, Prague, 2007.
25. ČSN EN 12390-3. Testing of hardened concrete – Part 3: Compressive strength. Czech Standardization Institute, Prague, 2007.
26. I. Štubňa, A. Trník, L. Vozár, Determination of Young's modulus of ceramics from flexural vibration at elevated temperatures. *Acta Acustica United with Acustica*, **97**, 1-7 (2011).
27. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Free water intake as means of material characterization. *Journal of Building Physics*, **33**, 29-44 (2009).
28. C. Matano, On the relation between the diffusion coefficient and concentration of solid metals. *Japanese Journal of Physics*, **8**, 109-115 (1933).
29. Z. Pavlík, J. Žumář, I. Medved', R. Černý, Water vapor adsorption in porous building materials: experimental measurement and theoretical analysis. *Transport in Porous Media*, **91**, 939-954 (2012).
30. SBI Report 295. Retention curves measured using pressure plate and pressure membrane apparatus. Danish Building Research Institute, Horsholm, 1998.
31. ČSN 73 1322/Z1. Concrete testing – Hardened concrete – Frost resistance. Czech Standardization Institute, Prague, 2003.
32. E. Vejmelková, M. Pavlíková, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High Performance Concrete Containing Lower Slag Amount: A Complex View of Mechanical and Durability Properties. *Constr. Build. Mat.*, **23**, 2237-2245 (2009).
33. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High Performance Concrete with Czech Metakaolin: Experimental Analysis of Strength, Toughness and Durability Characteristics. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 1404-1411 (2010).
34. P. H. Groenevelt, G. H. Bolt, Water retention in soil. *Soil Science*, **113**, 238-245 (1971).
35. P. C. Aïtcin, The durability characteristics of high performance concrete: a review. *Cem. Concr. Comp.*, **25**, 409 – 420 (2003).