

REZULTATE OBTINUTE ÎN CADRUL ETAPEI III - SELECȚIE

Cod proiect: ERANET-ERAMIN-RECEMENT

Proiectul: Regenerarea materiilor prime (brute) și a produselor aflate la sfârșit de viață pentru a fi reutilizate în cimenturi/betoane (acronim RECEMENT)

Etapa III: Evaluarea performanțelor materialelor pe bază de ciment care includ SCM-uri regenerate

Rezultate estimative verificabile ale activității din etapa III:

- Raport de caracterizare al unor materiale liante cu conținut de SCM;
- 1 articol științific trimis spre publicare;
- Participare cu o lucrare la conferință științifică națională sau internațională

CUPRINS Raport Etapa III

1. Obiectivul fazei **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
2. Activități asumate și realizate de UPB..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.1. Regenerarea unor materiale de tip EOL cu obtinere de SCM **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.2. Monitorizarea comportamentului puzzolanic al SCM. **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.4. Evaluarea proprietăților reologice și a lucrabilității pastei de ciment..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.5. Evaluarea schimbărilor microstructurale ale pastelor de ciment cu un conținut de SCM **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.6. Determinarea rezistențelor mecanice și absorbția de apă **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.7. Evaluarea rezistenței la reacțiile cu alcaliile (ASR) **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.8. Evaluarea influenței adaosurilor de SCM asupra rezistenței la coroziune ... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 2.9. Evaluarea rezistenței la atacul sulfatilor a pastelor de ciment cu un conținut de SCM **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

2.10. Dezvoltarea unei analize integrate a ciclului de viață (LCA), costul ciclului de viață (LCC) și analiza cost-beneficiu (CBA)..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

2.11. Exploatarea rezultatelor proiectului **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

2.12. Diseminarea rezultatelor proiectului **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

2.13. Realizarea managementului intern al proiectului **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

Obiectivul principal al fazei a fost reprezentat de evaluarea performanțelor materialelor pe bază de ciment care includ SCM-uri regenerate.

În cadrul acestei etape, pe baza rezultatelor obținute în etapele anterioare, s-au selectat **3 tipuri de materiale de tip EOL**, probele selecționate fiind prezentate în tabelul 1.

Tabel 1. Centralizare probe selecționate în funcție de tipul și proveniența lor.

GPS		Denumirea locației	Denumirea probelor	Tipul probei
Est	Nord			
21.8612	47.1422	Depozit de zgura și cenușă TERMOFICARE ORADEA S.A	RO-OR-2	Amestec cenușă și zgură
23.2450	44.3939	Complexul energetic Oltenia SA- Tg Jiu sucursala Turceni	RO-TgJ-1	cenușă
27.5909	45.2623	SC Liberty Galați	RO-GL-1	Zgură granulată

Materialele colectate au fost regenerate atât prin măcinare cât și prin traterea termică ulterioară. Astfel după o uscare de 24 ore la temperatura de 100°C probele au fost măcinate cu ajutorul unei mori planetare cu bile până la o finețe de măcinare caracteristică cimentului portland. După macinare au fost sitate cu ajutorul unor site vibrante, colectându-se doar fracția mai mică de 45microni.

Întrucât în urma analizelor TG-DSC efectuate pe probele selecționate au arătat o pierdere mare de masă de aproximativ 32% pentru proba RO-OR-2, s-a decis ca această probă să urmeze un tratament de calcinare la temperatura de 600°C timp de 2 pentru a îndepărta resturile de compuși organice ce ar putea influența comportamentul puzzolanic. În cazul probelor RO-TgJ respectiv RO-GL pierderile de masă se situează sub 2% fapt pentru care s-a decis utilizarea acestora ca atare.

În continuare a fost monitorizat **comportamentul puzzolanic al SCM**. În cadrul acestei activități, probele selectate au fost testate printr-o metode conductometrică de evaluare a activității hidraulice-active. Astfel, într-un pahat berzelius de 300ml s-au introdus 200ml de soluție saturată de Ca(OH)₂. Paharul a fost asezat pe un agitator magneticcu încălzire și agitare continuă. S-a determinat conductivitatea (λ_1) a soluției la temperatura de 40±1°C. Ulterior în această soluție s-au introdus 5 g din materialele supuse testării. După amestecare continuă timp de 2 minute s-a măsurat conductivitatea soluției rezultate(λ_2). Pentru a verifica activitatea hidraulică și la perioade

mai mari de timp s-a citit conductivitatea si dupa 5 min, 10 min respectiv o zi 1 de la amestecarea solutiei.

În urma determinărilor s-a constatat că toate probele au activitate puzzolanică dar aceasta este diferită în funcție de tipul de material. Cenușă RO-TgJ-1 are cea mai mică valoare a a diferenței de conductivitate, asociată cu o activitate puzzolanică mică, în timp ce amestecul de zgură și cenușa RO-OR-2 dezvoltă cea mai mare activitate hidraulică.

Creșterea timpului de hidratare determină formarea unor cantități mai mari de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rezultate din procesul de hidratare a compușilor mineralogici prezenți în clincherul de ciment Portland. Și în aceste cazuri, se constată o scădere a cantităților de portlandit cu creșterea conținutului de material puzzolanic în compoziția probelor analizate.

Pentru realizarea pastelor de ciment s-a utilizat ciment comercial (standardizat CEM I) și diferite procente de EOL RO-TgJ-2, RO-OR-2, RO-GL-1 (0%, 20%, 25% 30% respectiv 40%). Acestea au fost evaluate din punct de vedere al **timpului de priză, proprietăților reologice și a lucrabilității**. Determinarea timpului de priză s-a efectuat în conformitate cu standardul SR EN 196-3:2017. Componentele solide, amestecate în prealabil, au fost amestecat cu apă astfel încât raportul lichid/solid să fie 0,5 și apoi timpul de priză a fost determinat cu ajutorul unui echipament de Vicat automat de tip Vicatronic produs de Matest.

Timpul inițial de priză a cimentului este timpul scurs între timpul zero și momentul la care distanța între ac și placa de bază este de (6 ± 3) mm, măsurat cu o exactitate de un minut. Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Tabelul 2. Timp de priză probelor realizate.

Denumire probă	Timp de priză inițial (hh:mm)	Timp final de priză (hh:mm)
Etalon	4:27	10:42
RO-TgJ 25	4:10	11:18
RO-TgJ 30	5:18	9:18
RO-TgJ 40	4:30	21:03
RO-GL 25	6:31	10:01

S-a putut constata că adăugarea cenușii în compoziția probelor influențează atât timpul inițial de priză cât și timpul final de priză. Depășirea pragului de 40% substituție determină o scăderea a timpilor de priză în comparație cu procentul de 30% substituție.

În comparație cu proba etalon (P0) întârzierea este de aproximativ 2 ore pentru fiecare proba ce conține procente peste 20% cenușă de tip RO-TgJ-1. Această întârziere este pusă pe seama efectului de diluție a factorului de clincher realizată de adăugarea cenușii în matricea liantă.

Determinarea proprietăților reologice și implicit a lucrabilității pastelor liante s-a efectuat prin determinarea răspândirii. Probele s-au obținut prin amestecarea unui ciment comercial standardizat (CEM I) cu diferite procente de material SCM (0%, 20%, 25%, 30% respectiv 40%) și nisip standardizat în raport 1:3. Apa s-a adăugat astfel încât raportul lichid/solid să fie 0,5. Răspandirea a fost determinată după 5 minute de la amestecarea componentelor solide cu apa cu ajutorul unei mese de răspandire. S-a măsurat diametrul de raspandire determinat de masa de soc pentru mortarul ce a fost turnat subforma unui trunchi de con.

După interpretarea datelor de răspandire s-a constatat că pe măsura ce se adaugă deșeu de tip RO-TgJ-2 sau RO-OR-2 în compoziția probelor, mortarul devine mai vâscos, ceea ce face compoziția mai puțin lucrabilă în comparație cu etalonul. Adăugarea de zgură tip RO-GL-1 nu are o influență atât de pregnantă, valorile situându-se destul de apropiat de valoarea determinată pentru etalonul ce conține doar ciment portland. Se observă totuși o creștere a fluidității pe măsură ce cantitatea de SCM de tip RO-GL-1 crește.

Schimbările microstructurale ale pastelor de ciment cu un conținut de SCM au fost observate in situ, cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj de înaltă rezoluției cu emisie în câmp, model Versa 3D DualBeam (Thermo Fisher Scientific, Olanda), în modul de lucru ESEM.

Imagistica in-situ a pastelor de ciment hidratate anizate a fost realizată prin captura și înregistrarea semnalelor de electroni secundari (SE) în condiții gazoase cu ajutorul detectorului specializat GSED aflat în configurația Versa 3D DualBeam (Figura 1).

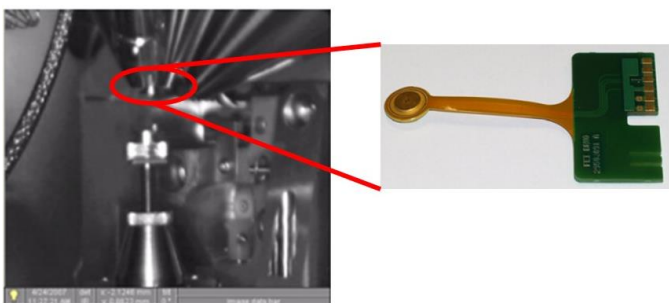


Figura 1. Detector GSED aflat în configurația Versa 3D DualBeam.

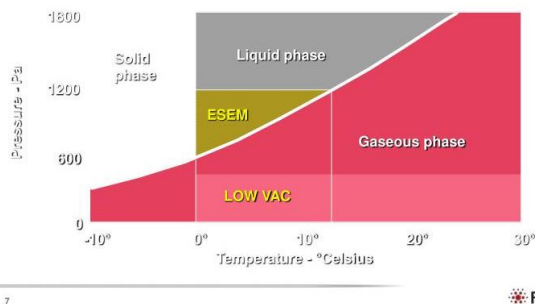


Figura 2. Diagrama de fază presiune-temperatură pentru H₂O.

Conform diagramei presiune-umiditate-temperatură a echilibrului de fază lichid-vapori pentru apă (figura 2), presiunea preconizată în incinta de lucru la temperatura de 2°C și umiditate de 90% este estimată la valoarea de ~640 Pa. Astfel, purjarea este realizată prin cicluri de vidare-devidare, între presiuni de 500 – 800 Pa, pentru evitarea contaminării probelor cu impurități din atmosfera incintei de analiză.

Din imaginile de microscopie electronică de baleiaj pe pasta de ciment cu $x=20\%$ adaos de cenușă RO-TgJ-1 se poate observa evoluția reacției de hidratare a structurilor mineralogice ale cimentului, cu formare de structuri aciculare de tip etringit mono-sulfatată și CSH (hidrosilicați de calciu). Morfologia observată în procesul de hidratare a pastei de ciment cu $x=30\%$ adaos cenușă Tg. Jiu constă într-un amestec în agregate și structuri aciculare de tip etringit mono-sulfatată și CSH (hidrosilicați de calciu). Agregatele încorporează aglomerări de particule globulare, iar pe suprafața particulele globulare se dezvoltă structuri aciculare de tip etringit mono-sulfatată și CSH. Creșterea cantității de cenușă conduce la încetinirea reacției de hidratare a pastei de ciment. Modificări morfologice evidente sunt vizibile doar în imaginile înregistrate în primele 30 minute pentru adaosuri $x=20\%$, în timp ce astfel de modificări sunt evident vizibile pentru 60 și 90 min. pentru $x=30\%$ și 40% respectiv.

Din imaginile de microscopie electronică de baleiaj pe pasta de ciment cu adaos de zgură granulată netratată se poate observa evoluția reacției de hidratare a structurilor mineralogice ale cimentului, cu formare de structuri aciculare de tip etringit mono-sulfatată și CSH (hidrosilicați de calciu). Electografiile evidențiază faptul că reacția de hidratare este rapidă în primele 30 minute, ulterior hidratarea este lentă.

Structurile de CSH se dezvoltă progresiv, devenind cu formă aciculară (liniar cristalină) bine definită la timpul de priză, i.e., 380 min., fiind progresiv închiși și dezvoltăți din gelul de ciment hidratat care se solidifică pe măsură ce trece procesul de hidratare. Astfel, amestecul hidratat (gelul) se transformă într-o masă compactă cristalină, caracterizată printr-o densitate relativ scăzută de pori capilari.

Pentru determinarea **rezistențelor mecanice și absorbția de apă**, probele au fost turnate într-o matriță cilindrică cu diametrul de 21 mm și înălțimea de 16 mm. După decofrare eprubetele au fost depozitate în apă la temperatura de $20\pm 2^\circ\text{C}$ și testate la intervale de 1, 7, 28 respectiv 90 zile. Analiza comportării mecanice a probelor arată o creștere a rezistenței mecanice la 28 de zile până la aproximativ 49 MPa pentru proba standard (Etalon), în timp ce probele cu 20% și,

respectiv, 25% cenușă, ajung la maximum 55 MPa în același timp. interval de timp pentru probele OR-2. În cazul probelor cu cenușă TgJ-2 la termenul de referință 28 de zile nu se semnaleză diferențe notabile ale rezistenței la compresiune, dar la termene mai lungi se constată o îmbunătățire a rezistențelor mecanice față de standard (adăugare 0%) (probe cu 20 de zile). , 25 și 30% adaos care depășește valoarea de 60MPa). Creșterea conținutului de cenușă la 40% are ca rezultat valori mai mici ale rezistenței mecanice. De remarcat că după termene de testare mai lungi de 28 de zile raportul optim de înlocuire a cimentului Portland cu cenușă este între 20 și 30%, valorile pentru aceste compoziții fiind similare.

Pentru evaluarea **rezistenței la reacțiile cu alcaliile (ASR)** s-a utilizat un comparator de lungime, probele fiind măsurate la diferite intervale de timp pentru a determina variațiile de lungime, în concordanță cu standardul ASTM C 1260-14. Toate pastele studiate se încadrează sub 0,1%, pragul de la care începe să se manifeste reacții ce pot dăuna elementelor de beton ce au compoziția probelor analizate. Cea mai bună rezistență la atacul alcaliilor o dezvoltă probele ce au în compoziție cenușă RO-TgJ-2, în timp ce probele care au în conținut zgură RO-GL-1 tind să aibă o rezistență mai scăzută, dar care se îmbunătățește pe măsură ce procentul de adaos crește (fenomen vizibil mai ales la timpuri mai îndelungați de analiză). Probele ce conțin adaos de SCM notat RO-OR-2, datorită compoziției ce reprezintă un amestec de zgură și cenușă, prezintă valori ale rezistenței intermediare.

Pentru determinarea **influenței adaosurilor de SCM asupra rezistenței la coroziune** s-a realizat o matriță din oțel cu dimensiunile 200 x 200 x 100 mm. Pentru efectuarea măsurătorilor, s-au turnat probe de mortar armate cu bare de oțel având dimensiunile $\varnothing 25$ mm și 300 mm lungime. După decofrare, probele au fost maturate la temperatura de 23°C în umiditate (95% RH). În a 28-a zi de la turnare, probele au fost imersate în soluție de NaCl de concentrație 3,5% timp de 24 h. Ulterior aceștia au fost înfășurați cu o plasă din oțel inoxidabil la mijlocul secțiunii. Astfel s-a realizat un electrod în timp ce bara de ranforsare a reprezentat cel de al doi-lea electrod. Acești doi electrozi au fost conectați la o sursă de curent cu potențialul anodic constant de 40V timp de 7 zile. După aceea bara de oțel a fost extrasă, spălată și cântărită pentru a determina pierderea de masă datorată coroziunii.

Pentru evaluarea **rezistenței la reacțiile cu sulfatii** s-a preparat o soluție de sulfat de sodiu (Na_2SO_4) de concentrație 5%. Astfel, o parte din epruvetele obținute în celelalte activități, au fost scoase din apă, uscate și cântărite. Apoi, acestea au fost scufundate în soluția de 5% Na_2SO_4 și

testate prin microscopie electronică de baleiaj la un interval de 7 zile. După scufundarea în Na_2SO_4 a epruvetelor de ciment portland ce conțin deșeuri de tip RO-TgJ-2 timp de 7 zile s-a observat o creștere a masei acestora pe măsură ce cantitatea de deșeuri este mai mare, excepție făcând proba fără adaos de deșeuri (Etalon) care manifestă o pierdere a masei. În ceea ce privește microstructura probelor scufundate în Na_2SO_4 , se observă o dezvoltare a structurilor de tip gel silicatic ce pare să fie mai accentuată pentru probele cu un conținut mai ridicat de deșeuri. De asemenea suprafața particulelor de cenușă (cenosfere) prezintă un strat silicatic pe suprafață.

Probele analizate au prezentat o rezistență mai bună la atacul mediului sulfatic în comparație cu etalonul, care pe măsură ce rămâne scufundat în mediul de reacție pierde masă. În faza inițială se poate observa o întărire a betonului, porii și golurile umplându-se cu formațiuni cristaline care au tendința să îmbunătățească densitatea betonului.

O evaluare a ciclului de viață (LCA) este o metodă de evaluare a tuturor impacturilor potențiale asupra mediului ale unui produs, proces sau activitate pe parcursul întregului său ciclu de viață. Durabilitatea prin reutilizarea resurselor economice și sociale accesibile este o modalitate de a atinge echilibrul cu mediul, asigurând în același timp dezvoltarea pe termen lung. Astfel, în loc să fie eliberate în mediu, deșeurile sub formă de cenușă pot fi re-valorizate în ciclul de viață al unor noi tipuri de beton. În ceea ce privește impactul economic, regenerarea materialelor EOL (end-of-life) ca și alternative pentru componentele de liant în beton ar reduce costul construcției fără a sacrifica performanța. De asemenea, pot fi luate în considerare alte costuri, cum ar fi cele referitoare la sursa și transportul deșeurilor utilizate ca materiale alternative SCM, procesul de ardere controlat și, de asemenea, economiile ca urmare a depozitării sau gestionarea eliminării.

Diseminarea rezultatelor proiectului

Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost exploatate și diseminate prin participarea la o conferință științifică națională cu două lucrări:

1. Fly Ash Evaluation as Potential EOL Material Replacement in Cement Pastes. Adrian-Ionuț Nicoara. Bogdan Ștefan Vasile. Vasile-Adrian Surdu. Vladimir Lucian Ene. Ionela Andreea Neacsu. Alexandra Elena Stoica. Ovidiu Oprea. Iulian Boierasu. Roxana Trusca. Mirijam Vrabec. Nastja Šmuc Rogan. Saso Sturm. Cleve Ow-Yang. Mehmet Ali Gulgun. Zeynep Basaran Bundur, APPLICATIONS OF CHEMISTRY IN NANOSCIENCES AND BIOMATERIALS ENGINEERING, 25 - 26 June 2021;

2. In Situ Evaluation of Fly Ash as Potential EOL Material Replacement in Cement Pastes. Bogdan Ștefan Vasile. Adrian-Ionuț Nicoara. Vasile-Adrian Surdu. Vladimir Lucian Ene. Ionela Andreea Neacsu. Alexandra Elena Stoica. Ovidiu Oprea. Iulian Boierasu. Roxana Trusca. Mirijam Vrabc. Nastja Šmuc Rogan. Saso Sturm. Cleva Ow-Yang. Mehmet Ali Gulgun. Zeynep Basaran Bundur, APPLICATIONS OF CHEMISTRY IN NANOSCIENCES AND BIOMATERIALS ENGINEERING, 25 - 26 June 2021;

Rezultatele obținute în cadrul proiectului s-au concretizat prin depunerea unei lucrări într-o revistă cotate Q1, cu un factor de impact mare ($FI_{2020} = 10.933$) Cement and Concrete Research: Evaluation as potential EOL material replacement of cement in pastes: Morpho-Structural and Physico-Chemical properties assessment, Bogdan Ștefan VASILE, Adrian-Ionuț NICOARA, Vasile-Adrian SURDU, Vladimir Lucian ENE, Ionela Andreea NEACSU, Alexandra Elena STOICA, Ovidiu OPREA, Iulian BOIERASU, Roxana TRUSCA, Mirijam VRABEC, Nastja Šmuc ROGAN, Saso STURM, Cleva OW-YANG, Mehmet Ali GULGUN, Zeynep Basaran BUNDUR

Director Proiect

Bogdan Stefan VASILE