

REZULTATE OBTINUTE ÎN CADRUL ETAPEI II - 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 II: Evaluarea performanțelor materialelor pe bază de ciment care includ SCM-uri regenerare

Rezultate estimative verificabile ale activității din etapa II:

- 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 II

1. Obiectivul fazei.....	2
2. Activități asumate și realizate de UPB.....	2
2.1. Caracterizarea potențialelor surse de SCM-uri reciclate pentru materiale liante	2
2.2. Analizarea unor materiale de tip EOL în vederea obținerii de SCM.....	33
2.3. Monitorizarea comportamentului puzzolanic al SCM.....	39
2.4. Evaluarea timpului de priză pentru pastele de ciment ce conțin SCM	52
2.5. Evaluarea proprietăților reologice și a lucrabilității pastei de ciment.....	53
2.6. Evaluarea schimbărilor microstructurale ale pastelor de ciment cu un conținut de SCM	54
2.7. Determinarea rezistențelor mecanice și absorbția de apă	70
2.8. Evaluarea rezistenței la reacțiile cu alcaliile (ASR)	72
2.9. Evaluarea influenței adaosurilor de SCM asupra rezistenței la coroziune	74
2.10. Evaluarea rezistenței la atacul sulfatilor a pastelor de ciment cu un conținut de SCM	75
2.11. Dezvoltarea unei analize integrate a ciclului de viață (LCA), costul ciclului de viață (LCC) și analiza cost-beneficiu (CBA).....	77
2.12. Exploatarea rezultatelor proiectului.....	77
2.13. Diseminarea rezultatelor proiectului.....	78
2.14. Realizarea comunicării rezultatelor proiectului către publicul general.	78
2.15. Realizarea managementului intern al proiectului	78
3. Concluzii.....	78

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

Pentru îndeplinirea activităților asumate, membrii echipei au colectat probe de la diverși agenți economici de pe teritoriul României. Astfel **s-au colectat un număr considerabil de eșantioane de diverse proveniențe precum: deșeuri provenite de la obținerea bauxitei, cenuși de termocentrală, resturi provenite din procesul de prelucrare a marmurei, zguri metalurgice etc.**, iar probele selecționate sunt prezentate în tabelul 1.

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

GPS		Denumirea locației	Denumire probă	Tipul probei
Est	Nord			
22.7616	44.6745	RAAN ROMAG TERMO Drobeta Turnu Severin - halda Halânga	RO-MH-1	Cenușă
22.4056	45.6462	Rușchița	RO-Rus-1	Șlam marmură
22.4056	45.6462	Rușchița	RO-Rus-2	Praf marmură
28.7668	45.1827	Alum Tulcea	RO-TL-1	Nămol
28.7668	45.1827	Alum Tulcea	RO-TL-1	Nămol
27.3042	44.2184	Tenaris Silcotub SRL Călărași	RO-T-1	Zgură metalurgică
27.3042	44.2184	Tenaris Silcotub SRL Călărași	RO-T-2	Zgură metalurgică
21.8612	47.1422	Depozit de zgura și cenușă TERMOFICARE ORADEA S.A	RO-OR-1	Amestec cenușă și zgură
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
23.2450	44.3939	Complexul energetic Oltenia SA- Tg Jiu sucursala Turceni	RO-TgJ-2	Cenușă
27.5909	45.2623	SC Liberty Galați	RO-GL-1	Zgură granulată
27.5909	45.2623	SC Liberty Galați	RO-GL-2	Zgură concasată

Aceste materiale au fost inițial evaluate din punct de vedere al **morfologiei, compoziției mineralogice, compoziției elementale, gradului de cristalinitate și comportamentului la încălzire**, pentru a identifica dintre acestea potențialele surse de materiale cimentoide suplimentare (SCM) și a stabili temperatura de activare și transformare în SCM. Principalele rezultate sunt prezentate succint în tabelul 2.

În urma încălzirii materialelor de analizat pe domeniul de temperatură cuprins între temperatura ambientală și 1000°C, în atmosferă oxidativă (aer), materialul de referință fiind Al₂O₃ și viteza de încălzire de 10 °C/oră, s-au putut constata comportamente similare între acestea. Astfel, În intervalul 20-200°C se observă un efect endoterm asociat cu pierdere de masă, asimetric, care poate fi atribuit eliminării urmelor de apă absorbite, în cazul tuturor probelor. La temperaturi mai ridicate s-au observat, în funcție de natura probei, efecte exoterme datorate suprapunerii unor reacții oxidative sau efecte endoterme datorate mai multor reacții de descompunere.

Tabel 2. Principalele informații morfo-structurale rezultate din analiza eșantioanelor recoltate

Denumire probă	Morfologie	Compoziție mineralogică	Grad cristalinitate (%)	Elemente majoritare
RO-MH-1	particule fine (1μm) și particule globulare cu suprafață poroasă (100μm)	cuarț hematit anortit (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) rozenit (Fe(SO ₄)(H ₂ O) ₄)	22.55	Si O
RO-OR-1	particule globulare (20μm), cu o suprafață netedă, alături de particule de dimensiuni mai mici, cu aspect plachetar	dioxid de siliciu carbonat de calciu oxid de fier (Fe ₂ O ₃)	11.25	Si O
RO-OR-2	agregate poliedrale (500 μm), împreună cu particule globulare (50μm) și unele particule de dimensiuni mai mici, dispersate	dioxid de siliciu oxid de fier (Fe ₂ O ₃)	11.18	Si Al Fe
RO-TgJ-1	particule mari (300 μm) care încorporează particule globulare, precum și particule sferice individuale, distribuite aleatoriu (50μm)	cuarț (SiO ₂) hematit (Fe ₂ O ₃) anortit (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) mulit (Al _{2.26} Si _{0.74} O _{4.87})	19.78	Si Al O
RO-TgJ-2	agregate mari (100-300 μm) de formă sferică (cenosfere), cu suprafață netedă dar poroasă, goale în interior, cu grosimea peretelui poros de ~20μm	cuarț (SiO ₂) hematit (Fe ₂ O ₃) anortit (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) ghelenit (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	22.32	Si Al Ca Fe
RO-RUS-2	particule mari de marmură (de câteva sute de microni) amestecate cu particule de dimensiuni mai fine	calcit (CaCO ₃) muscovit-2M1 (KAl ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂) nephelin (KNa ₃ Al ₄ (SiO ₄) ₄)	95.20	Ca Mg
RO-TL-1	particule poliedrale de dimensiuni mari (până la	hematit (Fe ₂ O ₃) goethite (FeO(OH)) sodium aluminium silicate	19.75	Fe Na Al

	sute de μm) încorporate într-o pulbere de dimensiuni foarte mici	hydroxide ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$) calcit (CaCO_3)		Si
RO-GL-1	particulele poliedrale dar spongioase (2-800 μm), pe suprafața cărora se observă fragmente submicronice, posibili produși ai reacției în timp cu apa din spațiul de depozitare (halda) sau produși ai procesului de fritare	akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$) ghelenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	20.83	Ca Si Mg Al
RO-GL-2	particulele de morfologie poliedrală dar spongioase, rezultate din răcirea topiturii	mervinit ($\text{Ca}_3\text{MgSiO}_4$) aluminosilicat de Ca și Mg ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{1,75}\text{O}_7$)	21.48	Ca Si Fe

În continuare a fost monitorizat **comportamentul puzzolanic *in-situ*** al cimentului comercial (C0) precum și al amestecurilor de ciment și 3 procente de adaos de cenușă RO-TgJ-2: 15% (C15), 30% (C30), 45% (C40). Peste fiecare amestec a fost adăugat volumul echivalent de apă pentru a se menține un raport de fază lichidă : fază solidă=1:2. Pastele rezultate au fost ulterior studiate cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj care permite ajustarea presiunii, temperaturii și umidității în interiorul camerei de lucru precum și prin difracție de raze X.

Din imaginile de microscopie electronică de baleiaj pe pasta de ciment s-a observat reacția de hidratare a structurilor mineralogice ale cimentului, cu formare de structuri aciculare de tip etringit mono-sulfat și CSH (hidrosilicați de calciu). Odată cu adăugarea cenușii, s-a putut observa o întârziere a reacțiilor de hidratare cu formarea structurilor de întărire la diverse momente de timp. Odată cu înaintarea în timp a hidratării pastei, hidrosilicații gelici rezultați din hidratarea parțială a compușilor mineralogici tip silicat dicalcic, silicat tricalcic, aluminat tricalcic, prin absorbția apei, au umplut spațiile intergranulare ale specimenului. Difractogramele de raze X au permis identificarea compușilor principali ai C0 (C_3S , C_2S , C_3A , C_2F și $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$), a compușilor rezultați în urma reacției dintre C0 și apă (etringit, portlandit și hidrocalumit) și a ghipsului rezultat în urma hidratării basanitului. Substituția cimentului CEM I cu cenușă de termocentrală RO-TgJ-2 nu a modificat mecanismul de hidratare.

Pastele de ciment anterior menționate au fost evaluate de asemenea din punct de vedere al **timpului de priză, proprietăților reologice și a lucrabilității**. Astfel, 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 45% substituție determină o scădere a timpilor de priză în comparație cu procentul de 30% substituție. În comparație cu proba etalon (C0), întârzierea este de aproximativ 2 ore pentru fiecare probă ce conține procente peste 15% cenușă de tip RO-TgJ-2. Această întârziere este pusă pe seama efectului de diluție a factorului de clincher realizată de adăugarea cenușii în matricea liantă. Din datele de **viscozitate** obținute s-a constatat că pe măsura ce se adaugă deșeu de tip RO-TgJ-2 în compoziția probelor, la intervale mici de amestecare pasta devine mai puțin vâscoasă ceea ce face compoziția mai lucrabilă. Acest comportament poate fi pus pe seama faptului că la termene scurte de întărire (5 min) deșeul scade viteza de formare a structurilor gelice. ceea ce duce implicit la o creștere a timpului de întărire.

Schimbările microstructurale ale pastelor de ciment cu un conținut de SCM au fost analizate la mai multe intervale de întărire (2 zile, 7 zile, 14 zile respectiv 28 zile). În proba etalon (C0) este evidențiată reacția compușilor mineralogici ai cimentului CEM I (C_3S , C_2S , C_3A , C_2F) cu apa cu formarea de portlandit, etringit și hidrocalumit. Analizele de difracție de raze X pe probele ce conțin 15 %, 30%, 45% cenușă de tip RO-TgJ-2 demonstrează faptul că reacția amestecului liant cu apa decurge prin consumul compușilor mineralogici ai cimentului CEM I (C_3S , C_2S , C_3A , C_2F) și formarea de portlandit, etringit și gismondin. În ceea ce privește **gradul de cristalinitate**, se poate observa o tendință de scădere a valorii acestuia cu trecerea timpului. Formarea compușilor de hidratare caracteristici cu formă aciculară (etringit) precum și peliculelor de hidrosilicați gelici la suprafața granulelor de clincher a fost de asemenea confirmată de către imaginile de microscopie electronică de baleiaj. Odată cu adăugarea cenușii RO-TgJ-2 se formează o cantitate mai mare de compuși, mai ales la suprafața particulelor de formă sferică (cenosferele) din care este compusă cenușa.

Evaluarea rezistenței mecanice la compresiune a epruvetelor cu diametrul de 21 mm și înălțimea de 16 mm depozitate în apă la temperatura de $20 \pm 2^\circ C$ și testate la intervale de 2, 7, 14 respectiv 28 zile a arătat un raport optim de substituție a cimentului portland cu cenușă de tipul RO-TgJ-2 cuprins între 15 și 30%. Creșterea conținutului de cenușă la 45% determină valori mai mici ale rezistenței mecanice. Analiza de **absorbție de apă** și cea de **sorbțivitate** realizate pe probele maturate în condiții standardizate timp de 28 zile au arătat că odată cu creșterea cantității se deșeu de tip RO-TgJ-2, capilaritatea probelor scade. Acest fenomen se poate explica prin o compactitate mai bună a probelor, cenușă cu dimensiuni mici (sub $45\mu m$) putând acționa ca filler, umplând porii rezultați în procesul de întărire.

Evaluarea rezistenței la reacțiile cu alcaliile (ASR) a fost cuantificată prin calcularea eventualelor modificări ale masei și rezistenței mecanice la compresiune a epruvetelor după imersare în NaOH 1M (7 zile, 14 zile). S-a observat o creștere a masei epruvetelor pe măsură ce cantitatea de deșeuri a fost mai mare, excepție făcând proba fără adaos de deșeuri. În ceea ce privește variația rezistenței mecanice la compresiune, după 14 zile de imersare, probele cu un conținut de 45% cenușă ajung să-și crească rezistența mecanică cu aproximativ 50%, în timp ce procente mai mici de cenușă determină creșteri mai mici ale rezistenței mecanice.

Evaluarea rezistenței la coroziune a fost cuantificată prin calcularea eventualelor modificări ale masei și rezistenței mecanice la compresiune a epruvetelor după imersare în H₂SO₄ 1M (7 zile, 14 zile). S-a observat o creștere a masei epruvetelor pe măsură ce cantitatea de deșeuri este mai mare, excepție făcând proba cu adaos de 45% deșeuri (C45) unde creșterea masei este mai mică. În ceea ce privește variația rezistenței mecanice la compresiune, proba fără adaos de deșeuri (C0) manifestă o pierdere a rezistenței mecanice la compresiune de aproximativ 19% la 7 zile, respectiv de 29% la un interval de scufundare de 14 zile în acid sulfuric de concentrație 1M. Cea mai mare diferență apare pentru proba ce conține un procent de 30% deșeuri adăugate (C30), pentru care s-a înregistrat o creștere a valorilor la 14 zile de aproximativ 18%.

Evaluarea rezistenței la reacțiile cu sulfații a decurs similar și a presupus imersarea epruvetelor în soluție de Na₂SO₄ 5%. S-a observat o creștere a masei epruvetelor odată cu creșterea cantității de deșeuri, excepție făcând proba C45, unde creșterea masei este mai mică la 14 zile față de 7 zile. De remarcat este faptul că proba fără adaos de deșeuri manifestă o pierdere a masei după 14 zile. S-a observat creșterea rezistenței mecanice pentru toate probele realizate. Comparativ cu proba etalon, care după scufundare în soluție de Na₂SO₄, dezvoltă o creștere a rezistenței de maxim 20%, probele cu cenușă au un comportament îmbunătățit, ajungând să dezvolte rezistențe mecanice mai bune, valorile variației fiind duble (aproximativ 40% față de probele de aceeași compoziție nescufundate).

[Diseminarea rezultatelor proiectului](#)

1 articol ISI

Nicoara, Adrian Ionut, Alexandra Elena Stoica, Mirijam Vrabec, Nastja Šmuc Rogan, Saso Sturm, Cleva Ow-Yang, Mehmet Ali Gulgun, Zeynep Basaran Bundur, Ion Ciuca, and Bogdan Stefan Vasile. *"End-of-Life Materials Used as Supplementary Cementitious Materials in the Concrete Industry"* Materials 13, no. 8 (2020): 1954 (FI₂₀₁₉ = 3,057).

1 lucrare prezentată la o conferință științifică națională

Adrian Ionut Nicoara, Alexandra Elena Stoica, Mirijam Vrabc, Nastja Šmuc Rogan, Saso Sturm, Cleva Ow-Yang, Mehmet Ali Gulgun, Zeynep Basaran Bundur, Ion Ciuca, Bogdan Stefan Vasile „*End-of-life materials applied in concrete industry*”, EmergeMAT 3rd International conference on emerging technologies in materials engineering, 29-30 October, Bucharest, Romania.