

Badania aktywności fazy szklistej w odpadach ze spalarni komunalnych i specjalnych

Investigations of the glass activity in municipal and special incinerating plants waste

1. Wprowadzenie

Przedstawione w artykule badania dotyczą zagadnienia zagospodarowania odpadów powstających w spalarniach odpadów komunalnych jak i specjalnych, do wytwarzania spoiw, które aktywowane związkami sodu mogą służyć do produkcji betonów. Dzięki stosowaniu takich aktywatorów możliwe jest uzyskanie uwodnionych krzemianów wapnia, bez użycia cementu portlandzkiego. Takie materiały mają właściwości zbliżone do tradycyjnych betonów i zapraw cementowych, a zostały nazwane przez Gluchowskiego geopolimerami (1).

Pozostałości ze spalarni odpadów bardzo często zawierają znaczne ilości chlorków, metali ciężkich oraz innych toksycznych substancji, które uniemożliwiają bezpieczne ich składowanie, a tym bardziej zagospodarowanie jako surowce wtórne. Równocześnie powstają duże ilości tych odpadów, a proces ten ma tendencję wyraźnie wzrastać. Ich hałdowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych lub innych niż niebezpieczne nie rozwiązuje problemu, gdyż jest to tylko zabieg przesuwający w czasie to, co wcześniej czy później i tak musi nastąpić, czyli unieszkodliwienie i zagospodarowanie odpadów. Przemysł materiałów budowlanych zużywa ogromne masy różnych surowców mineralnych, w tym również odpadowych. Beton to po wodzie drugi w największej ilości stosowany przez człowieka materiał. Roczna produkcja cementu w Polsce w ostatnich latach, wynosi od 15 do 18 mln ton, a światowa sięga około 3 mld ton (2). Stwarza to perspektywy zagospodarowania w przemyśle materiałów budowlanych przynajmniej części spośród wciąż rosnącej ilości odpadów. Ilość odpadów wytwarzanych obecnie, tylko w sześciu niedawno uruchomionych spalarniach w Polsce, szacowana jest na około 1 mln ton rocznie [Kraków – 220 000 t/rok, Poznań – 210 000 t/rok, Bydgoszcz – 180 000 t/rok, Szczecin – 150 000 t/rok, Białystok – 120 000 t/rok, Konin – 95 000 t/rok] (3).

W aktywacji reakcji z wodą odpadów związkami sodu szczególne znaczenie ma ich reaktywność chemiczna. Dlatego tak dużą wagę przykładają się do badań szkieł, które z natury są bardziej reaktywne

1. Introduction

The main topic of this study is utilization of wastes from both municipal and industrial incinerators. The possibility of their activation with sodium compounds was examined. With the application of such activators it is possible to prepare stable hydrated calcium silicates without using Portland cement. Thus prepared, hardened materials have properties similar to traditional concretes and mortars and were called geopolymers by Glukhovskiy (1).

Residues from the waste incineration plants often contain large amounts of chlorides, heavy metals and other toxic substances that prevent their safe disposal, as well as their use as raw materials in various technologies. Nevertheless such materials are produced in large amount and additionally their amount increases each year. Landfilling of hazardous or non-hazardous waste does not solve the problem, since the surface of the landfill is limited so the storage is the only treatment which only postpones their utilisation and management. The construction materials industry is the most material consuming area of various mineral raw materials, including wastes. Concrete is second, after water, the most used material by mankind. The annual production of cement, only in Poland in recent years, is varying between 15 and 18 million tons. Worldwide it's approximately 3 billion tons per year (2). It creates the perspective for utilization of at least some part of incinerator wastes in building materials industry. Nowadays the amount of waste which is generated only by six newly opened incinerating plants in Poland is estimated of about 1 million tons annually [Kraków – 220 000 tons/year, Poznań – 210 000 tons/year, Bydgoszcz – 180 000 tons/year, Szczecin – 150 000 tons/year, Białystok – 120 000 tons/year, Konin – 95 000 tons/year] (3).

In the process of increase the chemical reactivity of the raw materials with sodium compounds is the most important issue. That is why so much importance is given to examination of the glasses, which are generally more reactive than crystalline materials. This is due to the network of glass (4-6). Glass has higher Gibbs free energy and is metastable (4, 5). One of the first materials used

od materiałów krystalicznych. Wynika to z wewnętrznej budowy szkła (4-6). Szklą są metatrwałe i mają znacznie większą energię swobodną w porównaniu z fazami krystalicznymi, o tym samym składzie (4,5). Jednym z pierwszych materiałów użytych jako dodatek do cementu był mielony granulowany żużel wielkopiecowy, który składa się głównie ze szkła (7). Nieco później Kühn (8) wykazał, że może on reagować z wodą gdy zawiera dodatek NaOH. Granulowany żużel wielkopiecowy jest surowcem powszechnie stosowanym w produkcji cementu i w związku z tym jego dostępność jest stosunkowo ograniczona. Rozwój branży przetwarzania i unieszkodliwiania odpadów, a zwłaszcza spalarni spowodował, że na rynku materiałów odpadowych pojawiło się wiele nowych surowców mogących zawierać fazę szklistą. Ich skład chemiczny oraz fazowy zmienia się w bardzo szerokich zakresach. Pojawia się więc zagadnienie oceny ich przydatności jako składnika materiałów wiążących.

Wpływ składu chemicznego szkła na jego aktywność chemiczną jest badany już od wielu lat. Badania te zapoczątkowali Kühn (8) i Purdon (9), a kontynuował je Głuchowski (1). Ze względu na rosnące koszty energii i Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie ograniczenia emisji CO₂ (10) zagadnienie wpływu składu chemicznego na aktywność chemiczną szkieł pozostaje bardzo ważne również obecnie (10-27). Dotychczas większość badań aktywności szkieł (7-20) prowadzone było pod kątem ich właściwości pucolanowych lub ich aktywacji wodorotlenkiem wapnia. Wiązało się to z dominującym ich zastosowaniem jako dodatku mineralnego do cementów. W takich układach największą aktywność szkła w żużlu hutniczym wykazują przy stosunku A/S=1. Locher (20) wykazał, że najlepszą wytrzymałość wykazały szklą żużłowe o składzie 50% CaO, 31% SiO₂ oraz 19% Al₂O₃, które były aktywowane anhydrytem i klinkierem w ilości 2%. Z kolei zawartość jonów wapnia w szklach determinuje możliwość powstawania fazy C-S-H w trakcie ich hydratacji. Przeważa przekonanie, że aktywność hydrauliczna materiału zależy od zawartości szkła i można ją zwiększyć przez dodatek aktywatorów. Solacolu (15,16) wykazał, że aktywność szkła rośnie, jeśli zawiera ono zarodki krystalizacji. Solacolu (15), podobnie jak Locher (20) stwierdzili, że największą aktywność w przypadku dodatku wapnia mają szklą, których składy leżą na polach pierwotnej krystalizacji roztworów stałych gehlenitu-akermanitu oraz merwinitu. Podstawowym jonem szkłotwórczym w większości szkieł glinokrzemianowych, jest krzem występujący w koordynacji tetraedrycznej. Stopień kondensacji anionów [SiO₄]⁴⁻ w szkłe żużłowym związany jest z zawartością jonów modyfikatorów [Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺], które lokując się w lukach w jego więźbie tworzą wiązania jonowe nieukierunkowane, zmieniając w ten sposób właściwości szkła (4,5). Właściwości hydrauliczne szkieł łączą się z ich składem chemicznym, który decyduje o budowie wewnętrznej szkła (5). Znaczny wpływ na właściwości szkła wykazuje jon glinowy, który podstawiając krzem może również pełnić funkcję szkłotwórczą (5). Ze względu na różnicę w ładunku i promieniu jonowym glinu zastępowanie jonów Si⁴⁺ glinem w szklach żużłowych prowadzi do deformacji tetredrów oraz wymaga kompensacji ładunku (5). Jeżeli jony Al³⁺ i Mg²⁺ występują w szkłe w koordynacji oktaedrycznej pełnią wów-

as an additive for cement was ground granulated blast furnace slag [GGBFS], which is mainly composed of glass (7). Later Kühn (8) reported that the slag can react with water when it contains the addition of NaOH. The blast granulated furnace slag is widely used in cement technology and thus its availability is relatively limited. The development in the area of waste management and processing caused that a number of different kinds of raw materials containing glass appeared on the market. The chemical and phase composition of these materials changes within very broad ranges. Therefore the problem arises to evaluate its suitability from the point of view of use as a component of binders.

The influence of chemical composition of glass on its chemical reactivity has been studied for many years. It was started by Kühn (8) and Purdon (9), and continued by Głuchowski (1). Due to rising energy costs and EU Directive (10) the issue of the influence of chemical composition of glasses on their reactivity remains very relevant until today (10-27). Up till now most research works concern the reactivity of glasses with calcium hydroxide addition as a result of their use as mineral additives in cement technology (7-20). In such system the highest activity is obtained by glasses with the A/S molar ratio equal to 1. Locher (20) reported that the highest compressive strength is exhibited by glass containing 50% CaO, 31% SiO₂ and 19% Al₂O₃, activated with 2% of anhydrite and clinker. The content of calcium ions determine the possibility of C-S-H phase formation during the hydration. The prevailing view is that the hydraulic activity of the binder depends on the glass content, but there is also a possibility of its increase with activator addition. Solacolu (15,16) has shown that the activity of glass increases if glass contains the crystalline nuclei. Both, Solacolu (15) and Locher (20), were stating that glasses of composition situated on the crystallization fields of solid solutions of gehlenite-ackermanite and also merwinite have the highest activity during activation with calcium hydroxide. The glass forming ions in the most of aluminosilicate glasses is silicon in tetrahedral coordination. The degree of the polymerisation of [SiO₄]⁴⁻ anions in the slag is connected with presence of so-called modifying ions [Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺] which are located in empty spaces. Modifiers result in formation of ionic bonds and modifies the properties of glass (4,5). The hydraulic properties of glass are connected with its chemical composition, which decides on the glass network (5). A significant impact on the properties of glass exhibits aluminium ion, which can play a role of both glass-forming ion as well as modifier (5). Due to differences in the valence and the ionic radii of aluminium and silicon ions the substitution of silicon ions with aluminium ones in slags leads to the deformation of tetrahedrons and compensation charge demand (5). If Al³⁺ and Mg²⁺ ions are in the glass in octahedral coordination, they play a role of modifiers, positioning in the free volumes of the tetrahedral network [Al, Si]-O (4). The amount of aluminium and magnesium ions in coordination 4 and 6 in slag not only depends on the chemical composition, but studies show also the influence on the cooling conditions (11, 21, 22). Since the binding of aluminium or magnesium with the oxygen is weaker in the octahedral coordination than in tetrahedral, it can be assumed that the activity of glass will increase with increasing

czas rolę modyfikatorów, a lokując się w lukach tetraedrycznych w sieci (Al, Si)–O odgrywają rolę szklotwórczą (4). Udział jonów glinu i magnezu w koordynacji 4 i 6 w szkłe żuźlowym zależy nie tylko od składu chemicznego, ale, jak wykazują badania, również od warunków chłodzenia (11, 21, 22).

Ponieważ wiązanie glinu lub magnezu z tlenem jest słabsze w koordynacji oktaedrycznej niż w tetraedrycznej, można założyć, że aktywność szkieł będzie rosła wraz ze zwiększeniem w nich zawartości glinu lub magnezu o liczbie koordynacyjnej 6, gdyż będzie to osłabiało więźbę szkła. Z drugiej strony, wraz ze wzrostem udziału jonów w koordynacji tetraedrycznej musi też rosnąć udział jonów modyfikatorów w szkłe, kompensujących mniejszy od krzemu ładunek glinu lub magnezu. Badania zmian aktywności hydraulicznej w zależności od stosunku molowego jonów występujących w koordynacjach tetraedrycznych i oktaedrycznych $[MeO_6/MeO_4]$ prowadzone przez Satarina (28) pokazały, że największą aktywność wykazują szkła żuźlowe, w których ten stosunek wynosi 0,35. Z kolei Dron (18) badając budowę szkieł za pomocą spektroskopii ramanowskiej oraz badając jak zmienia się skład roztworów podczas rozpuszczania się szkieł (19) stawia hipotezę o bardzo małym prawdopodobieństwie występowania w szklach żuźlowych takich tetraedrów, w których wszystkie tworzące go tleny byłyby mostkowe. Podobnie mała jest możliwość uzyskania wiązań, w których żaden tlen nie byłby mostkowy. Prowadzi to do wniosku, że więźba szkła żuźlowego składa się z pojedynczych lub rozgałęzionych łańcuchów, w których można wyodrębnić trzy rodzaje tetraedrów krzemotlenowych (19):

- leżące w rozgałęzieniach: $Y = [SiO_{2,5}]$,
- należące do pojedynczych łańcuchów: $E = [SiO_3]^{2-}$,
- kończące łańcuch: $Z = [SiO_{3,5}]^{3-}$.

Schemat takiej więźby przedstawia rysunek 1.

Obecnie coraz większe zainteresowanie budzi aktywacja surowców glinokrzemianowych za pomocą związków sodu. Przeprowadzone poprzednio badania (15-21) wykazały, że szczególnie ważne dla aktywacji związkami sodu są zawartości Al_2O_3 i CaO w szkłe oraz wzajemny stosunek tych dwóch tlenków, gdyż wpływa to na osłabienie więźby szkła. Z wcześniejszych prac (15, 20, 23, 29, 30) wynika, że aktywność szkieł o składach leżących w układzie CaO-SiO₂-Al₂O₃ rośnie ze wzrostem stosunku Al_2O_3/SiO_2 , gdy stosunek ten nie przekracza 1. Powyżej 1 aktywność szkieł ponownie maleje.

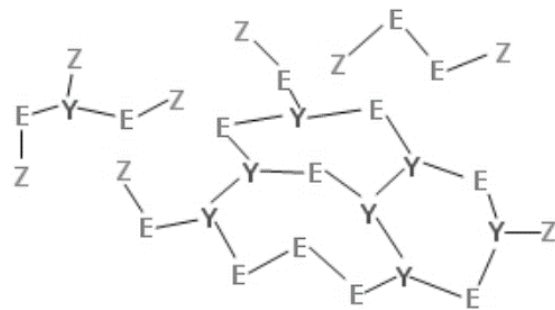
Odpady dostarczane do spalarni zawierają głównie węgiel, siarkę, azot, glin, krzem, wapń, chlor oraz sód i potas. Pozostałości po spalaniu takich odpadów mogą zawierać znaczne ilości glinokrzemianów. Proces spalania ma w wielu przypadkach tak wysoką temperaturę, że powstaje stop, który w trakcie szybkiego chłodzenia przechodzi w szkło glinokrzemianowe. Stwarza to perspektywy zastosowania takich produktów spalania jako składników spoiw, które można aktywować (31). Jednak ważne znaczenie ma skład chemiczny, od którego w głównej mierze zależy aktywność szkła, postęp procesu hydratacji oraz właściwości produktów hydratacji, czyli to co ma największe znaczenie w produkcji spoiw. Skład chemiczny szkła występującego w materiałach wiążących leży głównie

aluminium or magnesium content with coordination number = 6, because it will weaken the glass network. On the other hand, with the increasing number of ions in tetrahedral coordination, the number of modifiers must also rise, compensating the differences in tetrahedral ions valencies. The Satarin's examination (28) of the relation between the hydraulic activity and the molar ratio of ions in different coordinations $[MeO_6/MeO_4]$ showed that the most active are slags with the ratio of 0.35. Dron (18) examined the network of glasses with Raman spectroscopy and investigated also the chemical composition of solution during dissolution of glasses (19). It led Dron to put a hypothesis that there is a very low probability, that tetrahedrons without bridging oxygens as well as with all oxygens bridging occurs within the glass. This assumption has led to the conclusion that the entire network of the glass is made up of a single or branched chains, in which one can identify three types of silica tetrahedrons (19) [Fig. 1]:

- branched: $Y = [SiO_{2,5}]$,
- chained: $E = [SiO_3]^{2-}$,
- terminating: $Z = [SiO_{3,5}]^{3-}$.

Nowadays, more and more interest is focused on the activation of the aluminosilicate materials with alkaline activators. Earlier works investigating alkali activation (15-21) indicates importance of Al_2O_3 and CaO, since they affect the weakening of the glass network. The previous works (15, 20, 23, 29, 30) show that the activity of glasses from the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system increases with increasing Al_2O_3/SiO_2 ratio, if this ratio does not exceed 1.

The raw materials supplied to the waste incineration plant contain primarily carbon, sulfur, nitrogen, aluminum, silicon, calcium, chlorine and alkalis. Residues after incineration contain considerable amounts of aluminosilicates. The aluminosilicates, after melting, tend to transform into glass. This creates the prospects for the use of such products of combustion as the constituents of sodium activated binders (31). However, the chemical composition of glasses is also important since chemical activity and the hydration of glasses mainly depends on it. Also the nature and characteristics of the hardened products of hydration depends on the chemical composition of the glasses. The chemical composition of glasses which are used as binders falls generally in the ternary CaO-SiO₂-Al₂O₃ system [Fig. 2]. The wastes often contain Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ and other oxides, including heavy metals. As a result,



Rys. 1. Więżba szkła żuźlowego według Drona (19)

Fig. 1. The Dron's network of glass (19)

w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [rysunek 2]. Odpady zawierają Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , a także inne tlenki, również metale ciężkie. W efekcie odpady mają bardzo różne właściwości, których ocena na podstawie składu chemicznego czy fazowego jest trudna. Stanowi to z pewnością jeden z głównych problemów związanych z zagospodarowaniem odpadów ze spalarni. Z tego punktu widzenia cenną informacją byłaby znajomość wpływu składu chemicznego szkła zawartego w tych odpadach na ich aktywność hydrauliczną. W tak skomplikowanym układzie chemicznym, jaki stanowią pozostałości ze spalarni odpadów dobrą metodą na znalezienie zależności aktywności hydraulicznej od składu odpadów jest synteza szkieł modelowych o odpowiednio dobranym składzie chemicznym. Właściwości takich szkieł oparte na badaniach pozwalają na ocenę potencjalnej aktywności szkieł występujących w odpadach ze spalarni.

2. Cel pracy

W pracy podjęto próbę oceny aktywności hydraulicznej szkieł występujących w odpadach ze spalarni. Przeprowadzono analizy składu chemicznego i fazowego wybranych odpadów z różnych spalarni oraz oszacowano zawartość i skład chemiczny szkieł w tych odpadach. Znajomość składu szkieł zawartych w odpadach pozwoliło na syntezę szkieł modelowych o ustalonych i zdefiniowanych składach chemicznych. Wyniki badań aktywności hydraulicznej szkieł modelowych zostały porównane z aktywnością szkieł gehlenitowego, anortytowego oraz szkła występującego w żużlu wielkopieczowym, które są materiałami o znanych i opisanych w literaturze właściwościach.

Plan badań zakładał syntezę, a następnie określenie właściwości modelowych szkieł stanowiących jeden ze składników odpadów ze spalarni.

Opracowano następujący program badań:

- szczegółowa charakterystyki szesnastu odpadów z różnych spalarni, na podstawie której wybrano cztery, których skład chemiczny bądź fazowy wskazywał na występowanie szkła lub substancji bezpostaciowej w tych materiałach,
- określenie zawartości i składu chemicznego szkła zawartego w wybranych odpadach,
- synteza szkieł modelowych o składzie chemicznym odpowiadającym składowi fazy szklistej zawartej w wytypowanych odpadach,
- synteza szkieł wzorcowych – gehlenitowego i anortytowego, odpowiednio o największej i najmniejszej aktywności hydraulicznej w układzie $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- zbadanie wytrzymałości oraz składu fazowego stwardniałych zaczynów z uzyskanych szkieł.

3. Wytypowane odpady

W oparciu o oznaczony skład chemiczny, do dalszych badań wytypowano 4 odpady. Składy chemiczne wybranych odpadów

wastes possess varying activities. Evaluation of hydraulic activity on the base of the chemical or phase composition is difficult. This is certainly one of the major problems associated with the disposal of by-products from the incinerating plants. From this point of view, knowledge on the influence of chemical composition of glass on its chemical activity would be valuable information. Since the wastes from incinerating plants have changeable composition, a good way to find the relation between this composition and their hydraulic activity is the synthesis of model glasses with selected chemical composition. The established properties of such glasses allow to evaluate the potential reactivity of glasses, which occur in wastes from incinerating plants.

2. Aim of the work

The work is an attempt to evaluate the impact of the composition of the glass present in the incinerating plant wastes on its hydraulic activity. Sixteen different wastes from both municipal as well as industrial incinerating plants were examined. The amounts and the chemical compositions of the glass and amorphous phases were evaluated. Four of them were chosen on the basis of the glass content. On the basis of estimated glass composition within selected wastes, model glasses were prepared. Their hydraulic activity were compared with activity of gehlenite, anorthite and GGBFS, which are well known materials, described in the literature.

Following research program was established:

- detailed characteristics of the sixteen wastes from the municipal and special incinerating plants. Based on these results four were selected, which chemical and phase composition indicated the presence of glass or amorphous phase,
- determination of the amount and chemical composition of the glass presented in the selected wastes,
- synthesis of model glasses of composition corresponding to their composition contained in the selected wastes,
- synthesis of the reference glasses - gehlenite and anorthite, - the highest and lowest active glasses respectively in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system,
- preparation of pastes from glasses and examination of the compressive strength and phase composition of the hardened samples.

3. Characterization of wastes

For detailed studies 4 wastes were selected. The chemical compositions of the selected wastes are shown in Table 1. The A and B are bottom, C and D are fly ashes. The selected wastes had high content of silica, aluminum oxide, calcium oxide sodium and potassium.

3.1. Model glasses

In order to calculate the compositions of model glasses, it was necessary to set the following assumptions:

pokazano w tablicy 1. Próbki A i B to żużle paleniskowe, C i D to popioły lotne. Wytypowano odpady z dużą zawartością krzemionki, tlenku glinu, tlenku wapnia oraz sodu i potasu.

3.1. Szklą modelowe

W celu obliczenia składu syntetycznych szkieł stanowiących modele odpadów przyjęto następujące założenia:

- po zsumowaniu udziałów faz krystalicznych dopełnienie do 100% w analizie składu fazowego stanowi szkło,
- chlor występuje w próbkach w postaci chlorku sodu i nie wchodzi w skład szkła,
- fosfor i siarka są w całości związane w fazach krystalicznych i nie wchodzi w skład szkła.

Udział poszczególnych faz krystalicznych oznaczono metodą Rietvelda. Następnie odejmując od zawartości każdego tlenku w odpadzie, jego udział w fazach krystalicznych otrzymano skład szkła.

Na rysunku 2 pokazano układ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi składami badanych szkieł. Składy szkieł „A”, „B” i „C” leżą w obszarze szkieł mało aktywnych, natomiast skład szkła „D” leży w obszarze, w którym znajduje się powszechnie stosowany w technologii cementu, żużel wielkopiecowy. Pozwala to przypuszczać, że to szkło będzie wykazywało dużą aktywność hydrauliczną.

3.2. Szklą wzorcowe

Oprócz szkieł modelujących odpady ze spalarni, wytopiono również szkła wzorcowe, które stanowiły punkt odniesienia do oceny aktywności szkieł modelowych. W nawiązaniu do badań MacDowella (32), wytopiono szkło o składzie chemicznym gehlenitu ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) jako najbardziej aktywne oraz szkło o składzie anortytu ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) jako najmniej aktywne w badanym układzie (15,20,32). Jako szkło odniesienia wykorzystano również granulowany żużel wielkopiecowy, powszechnie stosowany dodatek mineralny do cementu, o bardzo dobrych właściwościach.

3.3. Szklą modelowe

Do przygotowania szkieł zastosowano odczynniki cz.d.a.: wodorotlenek glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$, węglan wapnia CaCO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 [Avantor Performance Materials Poland S.A.] oraz piasek szklarski 0–0,3 mm [Osiecznica, Polska]. $\text{Al}(\text{OH})_3$ wyprażono w 600°C przez 1 godzinę. CaCO_3 prażono 1 godzinę w 1000°C . W oparciu o straty prażenia pozostałych surowców przygotowano zestawy surowcowe [tablica 2]. Gotowe zestawy uśredniano przez 24 godziny w mieszalniku rolkowym z kulkami gumowymi.

Tablica 1 / Table 1

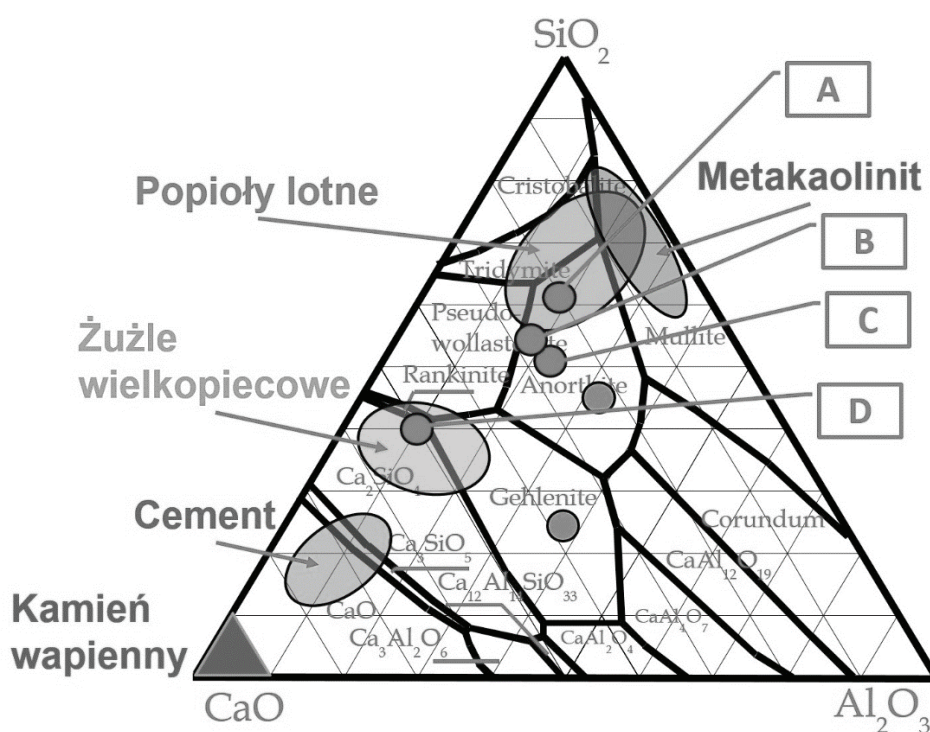
SKŁAD CHEMICZNY WYBRANYCH ODPADÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF SELECTED INCINERATOR WASTES

Tlenek Oxide	„A”	„B”	„C”	„D”
SiO_2	38,02	36,8	20,55	10,78
Al_2O_3	10,5	8,99	25,48	7,64
Fe_2O_3	6,25	16,54	5,28	1,08
Na_2O	4,84	11,15	1,04	5,75
K_2O	0,51	0,61	1,14	2,34
CaO	15,39	14,3	16,5	44,25
MgO	1,49	1,80	2,91	1,93
TiO_2	2,02	3,30	0,73	1,72
P_2O_5	0,69	1,16	22,25	1,17
Cl^-	1,84	1,2	0,03	7,29

- glass is the difference between 100% and content of crystalline phases determined by Rietveld method,
- chlorine is in the form of sodium chloride and not in the glass,
- phosphorus and sulphur are chemically bond in the crystalline phases and are not present in the glass.

From the phase composition [Rietveld method] the content of particular crystalline phases was calculated. Then, the chemical composition and quantitative phase analysis allowed to calculate the oxides content in crystalline phases. Subtracting the contents of these oxides from whole amount of oxides allowed to calculate the composition of the glass.



Rys. 2. Układ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi składami szkieł wzorcowych i modelowych; gehlenit, anortyt oraz żużel wielkopiecowy stanowią szklą wzorcowe

Fig. 2. The $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase diagram with calculated compositions of reference and model glasses

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY CHEMICZNE SZKIEŁ

CHEMICAL COMPOSITION OF GLASSES

Rodzaj szkła	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	MgO [%]
Anorthite	42,2	36,6	20,6	-	-	-
Gehlenite	22,4	36,8	39,1	-	-	-
A	56,1	15,1	18,5	7,1	2,0	1,9
B	42,5	11,3	19,5	20,6	1,8	3,8
C	41,3	16,9	21,4	12,4	3,8	3,1
D	30,9	7,9	38,7	12,5	2,2	7,30

Do wytopiania szkła zastosowano specjalnie do tego celu przygotowany tyglowy piec indukcyjny o mocy 50kW [Termetal, Piekary Śląskie, Polska]. Próbkę umieszczano w tyglach grafitowych. Temperatura wytopu zawierała się w przedziale od 1400°C do 1800°C i zależała od składu chemicznego stopianego materiału. Po stwierdzeniu, że stop jest jednorodny wlewano go do stalowej wanny wypełnionej mieszaniną wody i lodu. Wodę w wannie intensywnie mieszano za pomocą mieszadła elektrycznego. Po ochłodzeniu, szkła suszono w temperaturze 105°C przez 24 godziny, a następnie mielono do powierzchni około 400 m²/kg [Blaine]. W tablicy 2 podano skład chemiczny, a na rysunku 3 dyfraktogramy uzyskanych szkła.

4. Metody badań

Wytrzymałość na ścislenie badano na próbkach zaczynów o wymiarach 2 cm × 2 cm × 2 cm. Próbkę formowano w dwóch warstwach, które zagęszczano na stoliku wibracyjnym o małej amplitudzie drgań, aby zapewnić odpowietrzenie zaczynu. Przygotowano zaczyny dwoma aktywatorami, którymi były NaOH i Na₂CO₃, każdy w dwóch dodatkach 10% i 20% w stosunku do masy szkła. Ilość Na₂CO₃ dobrano tak aby uzyskać ten sam dodatek sodu co w przypadku NaOH. Stosunek roztworu do składników suchych [w/s] wynosił 0,5. Stężenie roztworów NaOH do aktywacji było tak dobrane, żeby przy stosunku w/s=0,5 zapewnić założony dodatek sodu. Natomiast węglan sodu dodawano najpierw do szkła, taką mieszaninę uśredniano, po czym dodawano odpowiednią ilość wody aby stosunek woda/szkło wynosił 0,5. Wodorotlenek sodu podawano w roztworze o stężeniu 20% i 40% masowych, co przy stosunku woda/szkło równym 0,5 dawało odpowiednio 10% i 20% NaOH w stosunku do masy szkła. Próbkę dojrzewały przez 2, 7 i 28 dni w temperaturze 20°C w szczelnie zamkniętych pojemnikach, nad lustrem wody. Po tym czasie badano wytrzymałość na ścislenie, a pozostałości próbek wysuszono w eksykatorku próżniowym, nad rozpuszczalnym anhydrytem, w celu wykonania badań ich składu fazowego.

5. Wyniki badań

Tablica 2 zawiera składy wytopionych szkła. Na dyfraktogramach [rysunek 3] wszystkich szkła, z wyjątkiem próbki D, są podniesione

Fig. 2 presents the phase diagram of the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system with composition of investigated glasses. The compositions of glasses "A", "B" and "C" are located on the field of the low reactivity, while the sample "D" is in the area of high reactivity, where there is also a commonly used, blast furnace slag. It is a suggestion that this glass will show high hydraulic reactivity after sodium activation.

3.2. Reference glasses

Reference glasses were prepared and investigated, to evaluate the level of the chemical activity of models. According to the McDowell's examinations (32), glasses with the chemical composition of gehlenite [2CaO·Al₂O₃·SiO₂] and anorthite [CaO·Al₂O₃·2SiO₂] were prepared as the most and least active glasses in the examined ternary system (15, 20, 32). As a reference glass granulated blast furnace slag was also used, due to its common application as mineral addition to cement with good properties.

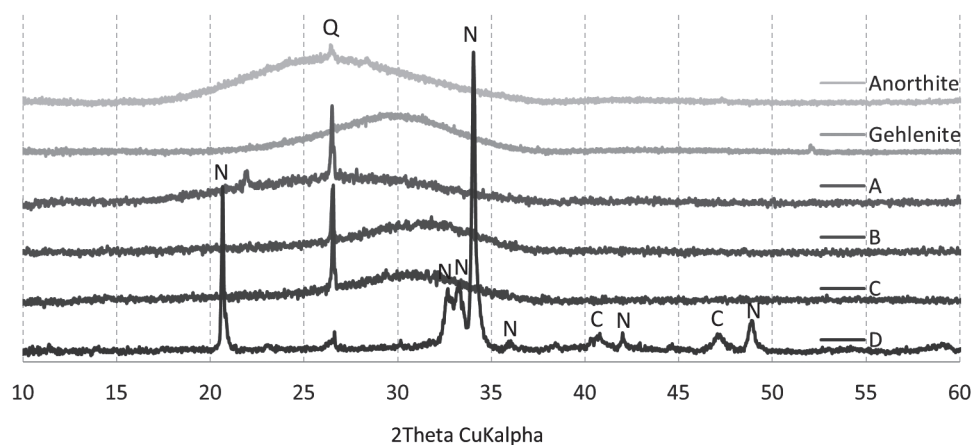
3.3. Glass preparation

Aluminium hydroxide Al(OH)₃, calcium carbonate CaCO₃, and sodium carbonate Na₂CO₃ [Avantor Performance Materials Poland S.A.] of analytical grade were used. High purity quartz sand [0 - 0.3 mm, Osiecznica, Poland] was used as a source of silica. Aluminium hydroxide was calcined at 600°C for 1 hour. Calcium carbonate was calcined for 1 hour at 1000°C. The raw materials mixes were prepared taking into account loss on ignition of components [Table 2]. All mixes were homogenized for 24 hours in a roller mill with rubber balls.

For melting an induction furnace with a capacity of 50kW [TERMETAL, Piekary Śląskie, Poland], specially designed for this purpose was used. The melted samples were placed in graphite crucibles. The melting temperature was ranged from 1400°C to 1800°C and depended on the composition of the melted glass. After melt had become homogeneous, it was poured into a steel container filled with a mixture of water and ice. The water was intensively mixed using an electric mixer. Glasses were dried at 105°C for 24 hours. Dry glasses were ground to the specific surface of approximately 400 m²/kg [Blaine]. Table 2 presents chemical composition and Fig. 3 presents XRD patterns of glasses.

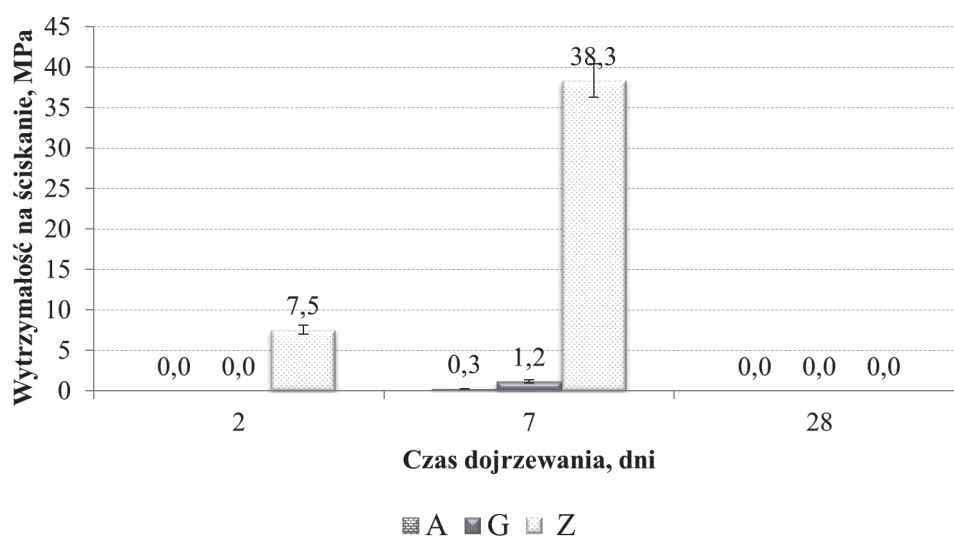
4. Methods

Compressive strength was determined on 20 mm × 20 mm × 20 mm cube samples. Samples were casted in moulds in two portions and compacted on vibrating table with low amplitude for deaerating. Pastes were prepared using two kinds and two concentrations of activators - Na₂CO₃ and NaOH at 10% and 20% by mass of glass. Na₂CO₃ was introduced in quantity to assure the same content of sodium as in the case of NaOH. The ratio of the solution to dry ingredients (w / s) was 0.5 by mass. Sodium carbonate was dry mixed with glass. The water was then dosed to obtain water/glass ratio 0.5. Sodium hydroxide was introduced as 20% and 40% solutions, also with the water/glass ratio 0.5. The samples were cured for 2, 7 and 28 days at 20°C in sealed containers above the



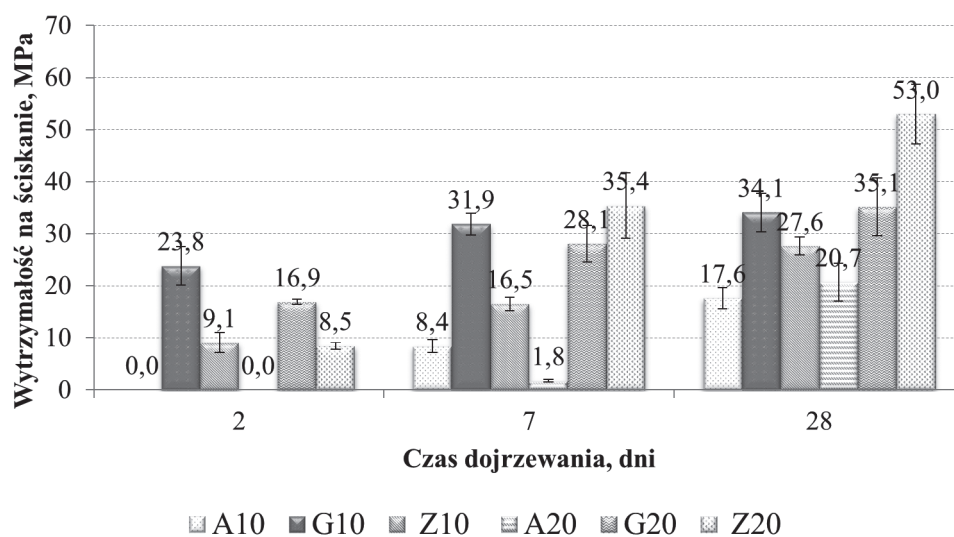
Rys. 3. Dyfraktogramy szkielek; Q – kwarc; N – Na₂CaSiO₄, krzemian sodowo wapniowy; C – Ca₂SiO₄, krzemian dwuwapniowy

Fig. 3. XRD patterns of glasses; Q – quartz; N – Na₂CaSiO₄, sodium-calcium silicate; C – Ca₂SiO₄, dicalcium silicate



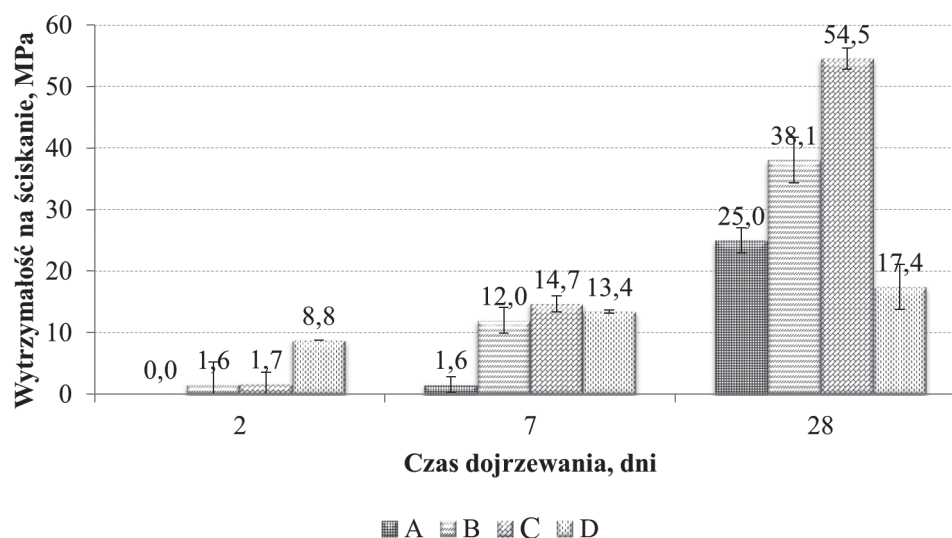
Rys. 4. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła anortytowego [A], gehlenitowego [G] i żuźłowego [Z] aktywowanych Na₂CO₃

Fig. 4. Compressive strength of pastes of anorthite [A], gehlenite [G] and GGBFS [Z] activated with Na₂CO₃



Rys. 5. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła anortytowego, gehlenitowego i żuźłowego aktywowanych 10% i 20% NaOH

Fig. 5. Compressive strength of pastes of anorthite, gehlenite and GGBFS glasses activated with 10% and 20% of NaOH



Rys. 6. Wytrzymałości na ściskanie zaczynów ze szkła „A”, „B”, „C” i „D” aktywowanych 10% NaOH

Fig. 6. Compressive strength of pastes of “A”, “B”, “C”, “D” glasses activated with 10% of NaOH

ła w zakresie kątowym od 20° do $35^\circ 2\theta$. Świadczy to o występowaniu fazy szklistej. Jednym z surowców do wytopu szkielek był piasek kwarcowy i jego pozostałości w formie kwarcu są widoczne na rentgenogramach wszystkich szkielek, poza gehlenitowym. Dodatkowo w szkiele „D” stwierdzono występowanie znacznych ilości krzemianu sodowo-wapniowego oraz niewielkie krzemianu dwuwapniowego.

Zaczyny ze szkiele gehlenitowego oraz anortytowego aktywowane węglanem sodu [rysunek 4] po 2 i 7 dniach dojrzewania nie rozpoczęły twardnienia. Żużel wielkopiecowy aktywowany węglanem sodu po 2 dniach miał wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 7,5 MPa natomiast po 7 dniach 38,3 MPa. Doświadczenia wykazały więc małą skuteczność węglanu sodu jako aktywatora szkielek wzorcowych; podobne wyniki uzyskano także dla szkielek modelowych. Z tego względu zdecydowano o stosowaniu w dalszych badaniach jako aktywatora tylko wodorotlenku sodu.

Wytrzymałość zaczynów ze szkiele gehlenitowego i anortytowego aktywowanych 20% NaOH po 2 i 7 dniach [rysunek 5] była mniejsza niż zaczynów aktywowanych 10% NaOH. Po 28 dniach wytrzymałość w przypadku obu dodatków NaOH była zbliżona, a w przypadku szkiele anortytowego zaczyn aktywowany 20% NaOH miał wytrzymałość nawet nieco większą niż aktywowany 10% NaOH.

W przypadku żużla wielkopiecowego po 2 dniach dla obu dodatków NaOH wytrzymałość na ściskanie wynosiła około 9 MPa. Po dłuższym czasie wytrzymałość zaczynów aktywowanych 20% NaOH była niemal dwukrotnie większa niż wytrzymałość w przypadku 10% NaOH. Jednak w związku tym, że zaczyny z syntetycznych szkielek z 20% dodatkiem aktywatora w zasadzie nie miały wytrzymałości po 2 dniach, zrezygnowano ze stosowania 20% dodatku aktywatora.

Porównując wytrzymałość szkiele gehlenitowego i anortytowego widać zdecydowanie lepsze właściwości hydrauliczne tego pierwszego. Szkiele gehlenitowe wykazało największą wytrzymałość

water. After this time the compressive strength was examined. The residue was collected and dried for XRD examinations.

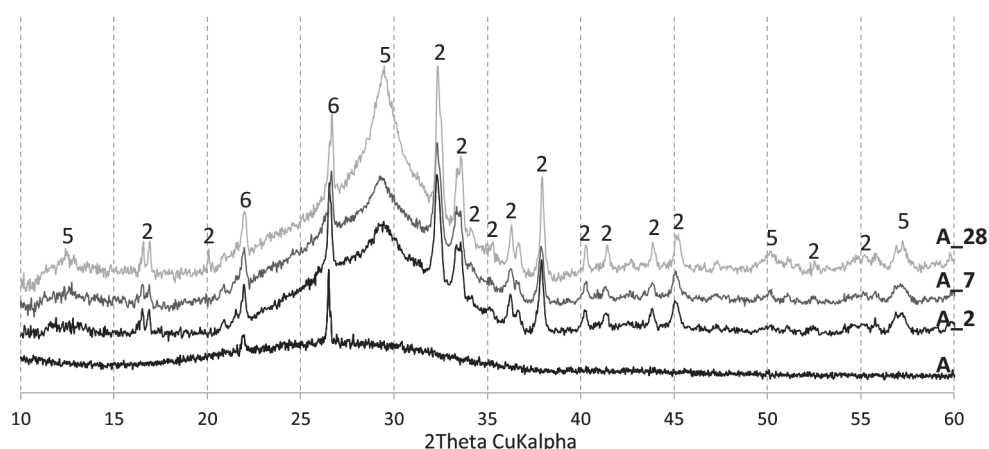
5. Results

Compositions of glasses are given in Table 2. The XRD analysis [figure 3] shown that all the glasses, except D, has revealed halo in the range 20° to 35° of 2θ . It indicates the presence of the considerable amount of glass. One of the raw materials for melting the glass was quartz sand and its peaks are visible on XRD patterns of all glasses, except gehlenite. Additionally, the XRD pattern of the glass “D” revealed the presence of calcium sodium silicate and traces of dicalcium silicate.

Gehlenite and anorthite glasses activated by sodium carbonate [Fig. 4] after 2 and 7 days of curing did not start to set. The GGBFS activated by sodium carbonate shows the compressive strength about 7.5 MPa after 2 days and 38.3 MPa after 7 days. Because of the low effectiveness of sodium carbonate as an activator of the reference glasses [similar results were obtained for model glasses] the sodium hydroxide as an activator was only used.

Compressive strength of the gehlenite and anorthite pastes activated with 20% of NaOH after 2 and 7 days of curing [Fig. 5] was lower than in the case of 10% NaOH. After 28 days, the compressive strength in both cases [10% and 20 %] was similar or even 20% NaOH samples strength was slightly higher in the case of anorthite glass. The addition of 20% NaOH by mass of glass does not improve the compressive strength in comparison of the samples activated with 10% NaOH.

In the case of the GGBFS irrespectively of activator addition, compressive strength was about 9 MPa. After longer period the measured values were almost two times higher in case of 20% compared to 10% of NaOH. Since 20% NaOH did not give higher



Rys. 7. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „A” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

Fig. 7. XRD patterns of the pastes made of “A” glass after 2, 7 and 28 days of hydration and raw A glass

zarówno po 2, 7 jak i 28 dniach dojrzewania. Jednak wytrzymałość zaczynów z żużla wielkopieczowego pokazała, że prawdopodobnie dodatkowe składniki w szkłe z poza układu $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mogą znacznie zwiększyć wytrzymałość. Jednak mogą być dodatkowe czynniki, wymaga to więc dalszych doświadczeń.

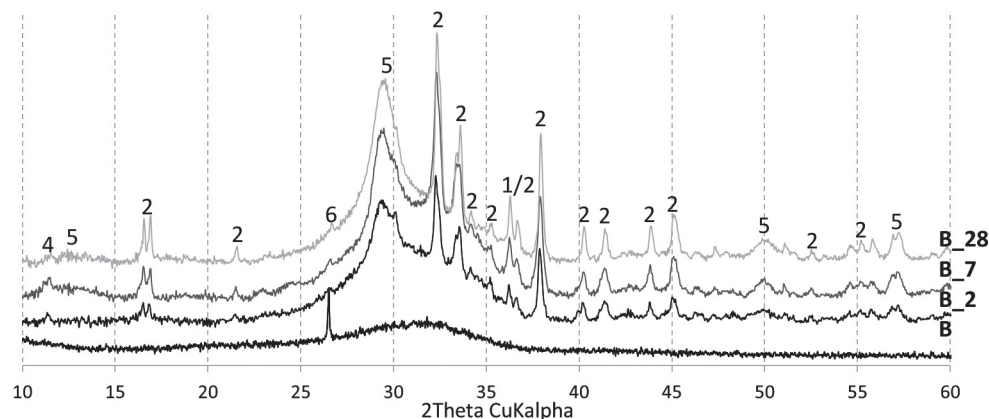
Najlepszą wytrzymałość wczesną wykazało szkło „D” a po 28 dniach twardnienia zaczyn ze szkła „C” [rysunek 6]. Wynika to z dużej zawartości chloru. Szkło o tym składzie nie będzie mogło być stosowane, gdyż nie będzie spełniało w spoiwie normowej zawartości $\text{Cl} < 0,01\%$. Wyniki uzyskane dla badanych szkieł wykazały wpływ wapnia i krzemionki na wytrzymałość wczesną. W zależności od wzajemnych stosunków CaO/SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oraz $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zmienia się aktywność chemiczna szkieł. Wytrzymałość zaczynów ze szkła „D” po dwóch dniach była ponad czterokrotnie większa niż w pozostałych szkieł, natomiast po dłuższym okresie wzrost wytrzymałości uległ wyraźnemu zmniejszeniu. Na podkreślenie zasługuje także duża wytrzymałość szkła „C” po 28 dniach twardnienia, a znacznie mniejsza szkła „A”. Należy zwrócić uwagę, że szkła „A” i „C” zawierały bardzo podobną zawartość glinu i wapnia, jednak szkło „C” zawierało prawie dwukrotnie więcej sodu i potasu. Można więc wyciągnąć wniosek, że Na i K

strength than 10% NaOH addition, the latter was used as an activator for further examinations.

The strength comparison of gehlenite and anorthite glasses pastes, better hydraulic properties of the first is evident as it should be expected. It was shown the higher strength, both at 2, 7 and 28 days of curing. The additional oxides in the glass out of ternary $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system can significantly accelerate hydration, as can be seen in case of blast furnace slag.

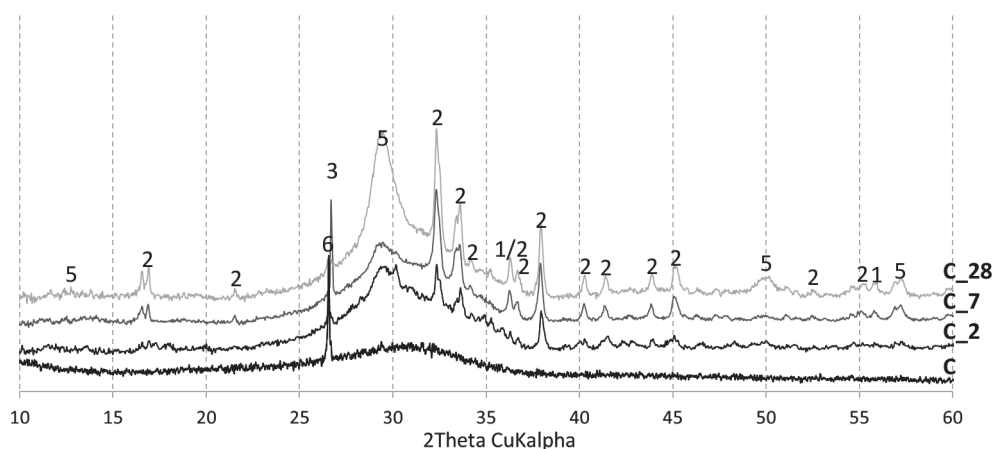
Results obtained for model glasses [Fig. 6] show that the highest early strength was obtained for “D” glass, which must be excluded, while the highest strengths after 7 and 28 days were observed for “C” glass. The strength of glass A was lower, but glass C contained much higher content of Na and K. Comparing this results with chemical composition of glasses it can be concluded, that sodium and potassium content is crucial for strength development, probably by increasing glass reactivity by influencing on its network. This issue will be the subject of future work.

Figures 7 - 10 present XRD patterns of raw glasses and their pastes hydrated for 2, 7 and 28 days. From the XRD patterns it is evident, that increase in hydrotalcite and thermonatrite in the paste



Rys. 8. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „B” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

Fig. 8. XRD patterns of the pastes made of “B” glass after 2, 7 and 28 days of hydration and raw B glass



Rys. 9. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „C” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

Fig. 9. XRD patterns of pastes made of “C” glass after 2, 7 and 28 days of hydration and raw C glass

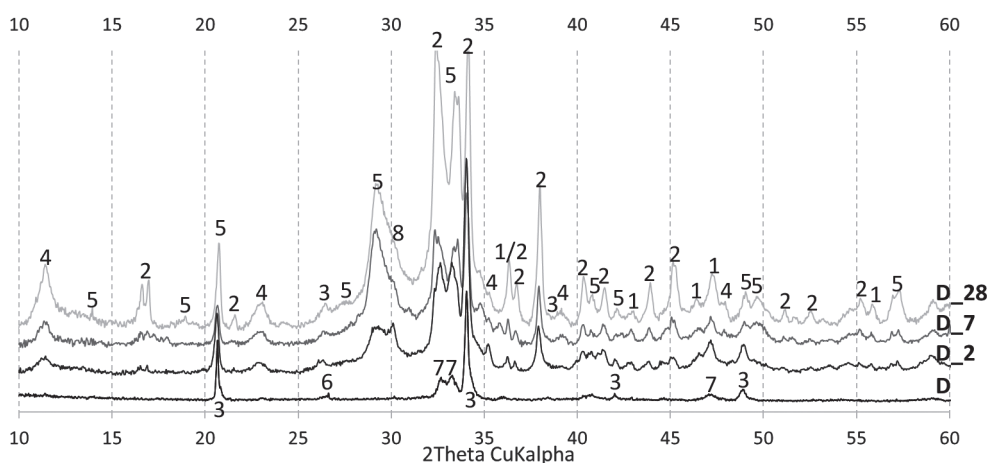
w znacznym stopniu wpływają na aktywność hydrauliczną szkła, przede wszystkim na jego więźbę. Zagadnienie to będzie przedmiotem kolejnych prac.

Na rysunkach 7 - 10 przedstawiono rentgenogramy szkieł zestawione z rentgenogramami ich zaczynów po 2, 7 i 28 dniach hydratacji. Z rentgenogramów zaczynów szkła „D” wynika, że wzrost zawartości hydrotalcytu, a szczególnie termonatrytu nie przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości tych zaczynów. Natomiast zaczyn szkła C zawiera dużo fazy C-A-S-H oraz znaczny udział faz amorficznych, w tym także tej ostatniej, na co wskazuje podniesienie tła w zakresie od około 25 do 35 °2θ i ta faza przyczynia się do znacznej wytrzymałości tego zaczynu. Bardzo podobnie przedstawia się dyfraktogram zaczynu ze szkła B i również podobny skład fazowy zapewnia temu zaczynowi korzystną wytrzymałość.

Wszystkie zaczyny były aktywowane NaOH i dojrzewały w warunkach laboratoryjnych, w zamkniętych pojemnikach nad powierzchnią wody. Nie udało się jednak całkowicie uniknąć

of glass D do not cause the strength development. Paste of glass “C” contains substantial amount of C-A-S-H phase and especially large amount of amorphous phases, manifested by halo on XRD pattern within the range 25 - 35°2θ. The latter is most probably responsible for high strength of that paste. Phase composition of hardened paste made of glass “B” is quite similar, and it also results in good strength of that paste.

All the pastes were activated by NaOH and were cured in laboratory condition in closed containers over the surface of water. However, it was impossible to completely prevent carbonation of samples, what results in the presence of hydrated sodium carbonate [thermonatrite, 2]. In the pastes “B” and “D” hydrotalcite [$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$, 4] was identified. “A”, “B”, “C” and “D” glasses contain about 2%, 4%, 3% and 8% of magnesium respectively. In pastes “A” and “C” hydrotalcite have not been found. In the “D” pastes, with the highest content of magnesium, the share of hydrotalcite increased throughout whole investigated period of hydration. In pastes made of glass “C” peaks of hydrotalcite are detected after 2 and 7 days of hydration and then disappear



Rys. 10. Rentgenogramy szkła i zaczynów ze szkła „D” po 2, 7 i 28 dniach hydratacji; 1 – kalcyt, 2 – termonatryt, 3 – uwodniony krzemian sodowo-wapniowy, 4 – hydrotalcyt/gizmondyt, 5 – faza C-A-S-H, 6 – kwarc, 7 – uwodniony krzemian sodowo-wapniowo-magnezowy, 8 – faza C-M-S-H

Fig. 10. XRD patterns of pastes made of “D” glass after 2, 7 and 28 days of hydration and raw D glass; 1 – calcite, 2 – thermonatrite, 3 – hydrated sodium-calcium silicate, 4 – hydrotalcite/gizmondite, 5 – C-A-S-H phase, 6 – quartz, 7 – hydrated sodium-calcium-magnesium silicate, 8 – C-M-S-H phase

karbonatyzacji próbek, czego wynikiem jest występowanie w zaczynach uwodnionego węgla sodu [termonatrytu, 2]. W próbkach zawierających szkło „B” i „D” występuje także hydrotalcyt $[Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)]$, 4]. Wytopione szkła „A”, „B”, „C” i „D” zawierały odpowiednio około 2%, 4%, 3% i 8% magnezu. W zaczynach ze szkła „A” i „C” nie stwierdzono występowania hydrotalcytu. W zaczynach ze szkła „D”, zawierającego najwięcej magnezu, ilość hydrotalcytu rosła z postępowaniem hydratacji. Uwagę zwracają jednak próbki ze szkła „B” w których refleks hydrotalcytu widoczny jest po 2 i 7 dniach, a następnie praktycznie zanika po 28 dniach hydratacji. Hydrotalcyt nie jest prawdopodobnie trwałą fazą i jego powstawanie zależeć będzie przede wszystkim od ciśnienia parcjalego CO_2 .

6. Podsumowanie

W niniejszej pracy po raz pierwszy podjęto próbę zbadania aktywności szkieł, które mogą występować w żużlach i popiołach powstających w różnego typu spalarniach odpadów. Wyniki pokazują, że fazy te można aktywować, co nadaje im właściwości hydrauliczne pozwalające na zastosowanie ich jako składnika spoiw.

Podsumowując przeprowadzone badania potwierdzono duży wpływ składu chemicznego szkieł na ich reaktywność i na przebieg hydratacji oraz przyrost wytrzymałości w funkcji czasu twardnienia. Korzystna zawartość SiO_2 zawiera się w granicach 41-42 %, a Al_2O_3 powyżej 16%. Wówczas nawet mała zawartość CaO, około 12%, i duża Na_2O zapewnia dobrą aktywność hydrauliczną szkła i dobrą wytrzymałość zaczynów w badanym okresie to jest do 28 dni. Najważniejszą fazą w zaczynach z tego punktu widzenia, jak można było oczekiwać, jest faza C-A-S-H.

7. Wnioski

- Szkło występujące w odpadach powstających w spalarniach może wykazywać aktywność hydrauliczną po aktywacji związkami sodu.
- Wpływ glinu na aktywność chemiczną szkieł jest bardzo znaczny i korzystna zawartość CaO powinna przekraczać 20%, a Al_2O_3 16%. Małą zawartość glinu nie równoważy większa zawartość CaO, zwłaszcza w przypadku dużej zawartości sodu. Zawartość Na_2O nie powinna przekraczać 12%.

Badania realizowane w ramach projektu GEKON1/O5/213240/35/2015 zarejestrowany na AGH pod nr. 17.17.160.87730.

Literatura / References

1. V. D. Gluchovsky, Soil silicates, Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish (1959)
2. „Cement industry in numbers 2014”, Polish Cement Association, Kraków 2014r.
3. “Energy from wastes as an ecological vision of the future” Conference Proc., Katowice, 31.03.2016

after 28 days. Hydrotalcite is probably not the stable phase in this condition and its stability would be dependent mainly on partial pressure of CO_2 .

6. Summary

Presented work was the first attempt to examine of glass reactivity in various wastes from incinerating plants both municipal as well as industrial. The results indicate that these glasses can be activated, transforming them into hydraulic component allowing their application as a component of binders

Conducted research confirmed significant influence of chemical composition of glasses on their reactivity and hydration process as well as strength gain throughout the hydration period. SiO_2 content within the range 41-42%, Al_2O_3 content above 16% were found to be advantageous. If above is fulfilled, even relatively low CaO content, about 12% and high Na_2O content would give good hydraulic activity of glass and good strength of pastes in investigated period, up to 28 days. The most important phase present in hardened pastes was C-A-S-H phase.

7. Conclusions

- Glass in the wastes from municipal as well as industrial incinerating plants may exhibit hydraulic activity when activated with sodium hydroxide.
- Influence of aluminium on activity of glasses is very important. Proper CaO content should be above 20% for CaO and above 16% in the case of Al_2O_3 . Low alumina content cannot be compensated by the higher calcium content, especially if sodium content is high. Na_2O content should not exceed 12%.

Research was conducted as a part of the project GEKON1/O5/213240/35/2015 registered at AGH USC as 17.17.160.87730

4. E. Görlich, Chemia krzemianów, PWN 1962
5. E. Görlich, Stan szklisty, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1989
6. M. Handke, Krystalochemia krzemianów, Uczelniane Wydawnictwa Naukowe – Dydaktyczne, Kraków, 2005
7. R. Feret, Slags for the manufacture of cement, Rev. Mater. Constr. Trav., (1939)
8. H. Kühn, Zement Chemie, Verlag Technik, Berlin, 1952
9. A. O. Purdon, The action of alkalis on blast furnace slag, J. Soc Chem Ind, **59**, 191–202 (1940)
10. Regulation no 421/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 amending Directive 2003/87/EC establishing a scheme for greenhouse gas emission allowance trading within the Community, in view of the implementation by 2020 of an international agreement applying a single global market-based measure to international aviation emissions
11. G. Mascolo, Hydration products of synthetic glasses similar to blast-furnace slags, Cem. Concr. Res., **3**, 207-213 (1973)
12. A. Derdacka, J. Małolepszy, Aktywacja syntetycznych żużli alkaliarnymi, Cement Wapno Gips **47**, 217-220 (1980)
13. J. Małolepszy, M. Petri, High strength slag alkaline binders, 8th ICCG, Rio de Janeiro, Vol. IV, 108-112, Brazylia (1986)
14. F. P. Sorentino, M. Gimenez, Zewa (Zero waste) Process: A New Way for Co-Processing Steel Slag, 12th ICCG, T3-06.2, Montreal (2007)
15. S. Solacolu, P. Balta, Hydraulic properties of blast furnace slags in the MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ System containing manganese and sulphur, Rev. Mat. Const. Trav. Publ., **95**, 583 (1964)
16. S. Solacolu, The significance of the thermal equilibria of the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ with regard to the melting and granulating of blast-furnace slags, Zement-Kalk-Gips, **11**, 125 - 137 (1958)
17. H. G. Smolczyk, Slags structure and identification of slags, 7th ICCG Paris, vol I, s. III-113, Paris (1980)
18. R. Dron, F. Brivot, The reactivity of granulated slag, 7th ICCG Paris, vol. II, p. 3-134, Paris (1980)
19. R. Dron, Structure and reactivity of granulated slags, 8th ICCG Rio de Janeiro, vol. IV, p. 81, Brazylia (1986)
20. F. W. Locher, Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO-Al₂O₃-SiO₂, 4th ICCG Washington, vol. I, p. 267, Washington (1960)
21. Ł. Gołek, E. Kapeluszná, Comparison of the properties of alkali activated monticellite and gehlenite glasses, Cement Wapno Beton, **81**, 416–421 (2014)
22. J. Deja, Ł. Gołek, Ł. Kołodziej, Application of glass cullet in binder production, Cement Wapno Beton, **78**, 349-354 (2011)
23. Ł. Gołek, J. Deja, M. Sitarz, Z. Fojud, The role of aluminium ions during the slag activation proces, European Journal of Glass Science and Technology. Part B, Physics and Chemistry of Glasses; **55**, 111–117 (2014)
24. Z. Pavlík, M. Keppert, M. Pavlíková, J. Žumár, J. Fořt, R. Černý, Mechanical, hygric, and durability properties of cement mortar with MSWI bottom ash as partial silica sand replacement, Cement Wapno Beton, **81**, 67 – 80 (2014)
25. M.j. Łączny, G. Majka, M. Cempa-Balewicz, Study on the impact of fluidized bed ash processed by carbonation on mechanical properties of cement mortar, **83**, 265 - 273 (2016)
26. F. Puertas, C. Varga, M. Del Mar Alonso, M. Aranzazu Diaz-Bautista, S. Lizarraga, New technology for alternative pozzolanic additions for Portland cement from abandoned landfills, Cement Wapno Beton, **82**, 88 - 105 (2015)

27. T. Kavas, G.n. Angelopoulos, R.i. Iacobescu, Production of belite cement using boron and red mud wastes, *Cement Wapno Beton*, **82**, 328- 334 (2015)
28. W. Satarin, 6th ICCC, , **vol. 3**, p. 45 – 56. Moscow (1974)
29. Ł. Gólek, Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji, praca doktorska, Influence of chemical composition of aluminum-silica glasses on their alkaline activation process, AGH, Kraków (2008)
30. M. C. G. Juenger, R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cem. Concr. Res.*, **45**, p. 71-80 (2015)
31. C. Shi, P. Krivenko, M. Della-Roy, „Alkali-Activated Cements and Concretes”, Taylor and Francis, London, New York, (2006)
32. J. F. MacDOWELL, Hydrogarnet-gehlenite hydrate cements from calcia-alumina-silica glasses, 8th ICCC Rio de Janeiro, Vol. IV, p. 423, Brasil (1986)