

Popioły z biomasy jako składnik cementu – przegląd i perspektywy

Biomass ash as a substitute for cementitious materials: overview and perspectives

Julien Hubert¹, Maja Kępniak², Séverine Marquis³, Kamil Zalegowski², Philippe Descamps³, Andrzej Garbacz², Luc Courard^{1,*}

¹Urban and Environmental Engineering, Building Materials, University of Liège, Belgium

²Warsaw University of Technology, Poland

³Centre Terre et Pierre, Tournai, Belgium

*corresponding author: L. Courard, e-mail: luc.courard@ulg.ac.be

Streszczenie

Według danych Światowego Stowarzyszenia Bioenergetycznego [World Bioenergy Association], produkcja 483 TWh energii elektrycznej z biomasy wiąże się z wytworzeniem około 10 mln ton popiołów rocznie w skali globalnej. Znaczna część tych popiołów jest składowana lub wykorzystywana w rolnictwie. Jednak w krajach europejskich oraz Ameryki Północnej składowanie tego rodzaju odpadów jest stopniowo ograniczane. O ile klasyczne popioły lotne ze spalania węgla znajdują szerokie zastosowanie w produkcji cementu i betonu, o tyle popioły z biomasy nadal nie są powszechnie wykorzystywane w tym celu. Przegląd wyników najnowszych projektów badawczych wskazuje na perspektywy ich zastosowania w stabilizacji zanieczyszczeń oraz metali ciężkich. Proponowane są również odpowiednie metody przetwarzania popiołów z biomasy umożliwiające opracowanie ekologicznych cementów i betonów poprzez częściowe zastąpienie składników cementu tym materiałem.

Słowa kluczowe: popiół z biomasy, cement, stabilizacja, zaprawa, właściwości

Summary

According to the World Bioenergy Association, electric production of 483 TWh means that around 10 million tons of ash are globally produced only from electricity production. Large quantities are landfilled or used in agriculture. However, landfilling becomes less and less allowed in European and North American countries. Classical coal fly ash can be used for the production of cement or concrete, but it is however not yet the case for biomass ash. An overview of recent research projects shows some perspectives in contributing to the stabilization of pollutants and heavy metals. Specific treatments are also proposed for the development of green cement and concrete through substituting cementitious constituents with biomass ash.

Keywords: biomass ash, cement, stabilization, mortar, properties

1. Wprowadzenie

W 2009 r. Parlament Europejski przyjął dyrektywę w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [2009/28/WE], stanowiącą podstawę prawną rozwoju odnawialnych źródeł energii we wszystkich sektorach gospodarki Unii Europejskiej. Od tego czasu udział energii odnawialnej systematycznie wzrastał, osiągając ponad 22% całkowitego zużycia energii w 2020 r. (1). W grudniu 2018 r. weszła w życie znowelizowana dyrektywa w sprawie odnawialnych źródeł energii [Dyrektywa (UE) 2018/2001], wyznaczająca nowy cel dla Unii Europejskiej, za-

1. Introduction

In 2009, the European Parliament introduced the Renewable Energy Directive [2009/28/EC], which is the legal framework for the development of renewable energy across all sectors of the EU economy. Since then, the deployment of renewables has kept growing yearly, reaching more than 22 % in 2020 (1). In December 2018, the revised Renewable Energy Directive [Directive (EU) 2018/2001] went into force: it sets a new renewable energy target for the EU of at least 32% of the total energy consumption by 2030. A revision of the directive increasing the share of renewable energy

kładający osiągnięcie do 2030 r. co najmniej 32% udziału energii odnawialnej w całkowitym zużyciu energii. Obecnie rozpatrywana jest kolejna nowelizacja tej dyrektywy, przewidująca zwiększenie udziału energii odnawialnej do 45%, w tym do 10% w sektorze transportu do 2030 r.; w marcu 2023 r. osiągnięto w tej sprawie wstępne porozumienie.

Obecnie biomasa stanowi najpowszechniej wykorzystywaną alternatywę dla paliw kopalnych w produkcji energii cieplnej i elektrycznej [około 24% całkowitej podaży energii odnawialnej oraz ponad 95% produkcji ciepła z odnawialnych źródeł energii w Europie (2, 3)], ponieważ jest uznawana za paliwo neutralne pod względem emisji dwutlenku węgla dzięki swojej odnawialności (4, 5). Jej wykorzystanie może również przyczyniać się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, a prognozy wskazują, że do 2024 r. ilość biomasy wykorzystywanej do produkcji energii może ulec podwojeniu (6).

Proces spalania biomasy prowadzi jednak do powstawania znacznych ilości popiołów. Obecnie w Europie wytwarza się około 50 mln ton popiołów ze spalania biomasy rocznie (2). W świetle założeń gospodarki o obiegu zamkniętym popioły te [BFA, z ang. *biomass fly ash*] powinny być poddawane procesom odzysku i ponownie wykorzystywane (7). Obecnie jednak popioły z biomasy nie mogą być stosowane jako składnik cementu przeznaczonego do produkcji betonu, ponieważ nie zostały jeszcze dopuszczone przez normy EN 450-1 oraz ASTM C618. Wykazano jednak (1–4), że z wyjątkiem problemu związanego z podwyższoną zawartością chlorków, popioły lotne z biomasy drzewnej mogą spełniać europejskie wymagania chemiczne obowiązujące dla popiołów lotnych ze spalania węgla przeznaczonych do stosowania w kompozytach cementowych (5).

W ostatnich latach rosnąca presja związana z ochroną środowiska oraz bezpieczeństwem energetycznym doprowadziła do systematycznego wzrostu zapotrzebowania na odnawialne źródła energii oraz dywersyfikację jej źródeł. Wśród nich biomasa odgrywa szczególnie istotną rolę, ponieważ jest uznawana nie tylko za odnawialne, lecz także za neutralne pod względem emisji CO₂ źródło energii. Głównym wyzwaniem pozostaje jednak zagospodarowanie dominującego produktu odpadowego procesu spalania biomasy, jakim są popioły, klasyfikowane zazwyczaj jako odpady stałe i unieszkodliwiane poprzez składowanie na składowiskach odpadów (8–10). Rozwiązanie to wiąże się jednak z problemami natury ekonomicznej, środowiskowej oraz zrównoważonego rozwoju. Z tego względu konieczne jest poszukiwanie alternatywnych kierunków wykorzystania popiołów lotnych ze spalania biomasy.

Popioły z biomasy wykazują znaczny potencjał zastosowania w technologii kompozytów cementowych jako dodatek do cementu lub częściowy zamiennik cementu w mieszkankach betonowych i zaprawach. Zgodnie z normą EN 206 mogą być one klasyfikowane jako dodatek typu II, wykazujący właściwości pucolanowe lub utajone właściwości hydrauliczne. Mogą być również stosowane jako wypełniacz. W takim przypadku, zgodnie z EN 206, zaliczane są do dodatków typu I o właściwościach zbliżonych do obojętnych.

to 45 % and to 10 % specifically in the transport sector by 2030 is under consideration and has received a provisional agreement as of March 2023. Today, the most common alternative to fossil fuels for heat and power generation is biomass [~24% of the overall renewable supply of energy and over 95% of renewal heat production in Europe (2, 3)] because it is considered a carbon-neutral fuel due to its renewability (4, 5). It can also contribute to reduce greenhouse gases emission and it is predicted that by 2024 the amount of biomass used for energy production could double (6). The process of biomass combustion generates huge amounts of biomass ash. Currently, about 50 Mt/yr of ash from biomass combustion are generated in Europe (2). In the context of the circular economy, the biomass ash [BFA] must be valorized and reused (7). However, biomass ash cannot be used in cement for concrete production as it is not yet permitted by EN 450-1 and ASTM C 618 standards. It was however shown (1-4) that, if we except the problem of the chloride content, the wooden biomass ash can meet the European chemical requirements established for reuse of coal fly ash in cement-based materials (5). In recent years, pressure on the global environment and energy security resulted in an ever-increasing demand for renewable energy sources and diversification of energy supply. Among these kinds of resources, biomass could play an important role since it is defined not only as renewable, but also as a CO₂ neutral energy resource. The only problem seems to be finding an application for a dominant waste residue of the biomass combustion process – *biomass ash*, which is usually classified as solid waste and managed by disposal in landfill (8-10). However, landfill disposal has economic, environmental, and sustainability issues. Therefore, it is important to find other applications for fly ash from biomass combustion. Biomass ash has a high potential in the cement composites industry as an addition to cement or as partial substitution of cement in concrete/mortar mix. According to EN 206, it could be considered as type II addition with pozzolanic or latent hydraulic properties. It could also be used as a filler: in this case, according to EN 206, it is type I addition with nearly inert properties. Biomass ash could represent a valuable source of inorganics able to substitute those used in the cement industry to avoid the exploitation of new natural resources and to reduce the CO₂ emissions from cement manufacturing.

Luijiang et al. (11) studied the physical and mechanical properties of concrete blocks containing biomass ash [originating from power plant using corn cobs, rice husks, corn husks, sawdust, longan wood, etc.] as partial replacement of sand in ratio of 20 %, 40 % and 60 %. It was concluded that when the amount of sand replaced with biomass ash increased, the unit weight of concrete blocks as well as their thermal conductivity decreased and their water absorption increased. Gabrijel et al. (12) presented the results of an experimental study for determining the influence of partial cement replacement [5 % to 45 % by weight] by wood fly ash from three different power plants on the properties of concrete. It was found that physical and chemical properties of ash are highly influenced by combustion technology, the type and parts of wood used as fuel, and the local operating conditions. When cement was replaced by up to 15 % with the finest wood BFA, accelerated hydration,

Popioły z biomasy mogą stanowić cenne źródło nieorganicznych surowców zdolnych do częściowego zastąpienia materiałów stosowanych w przemyśle cementowym, ograniczając tym samym eksploatację zasobów naturalnych oraz emisję CO₂ związaną z produkcją cementu.

Luijiang i in. (11) badali właściwości fizyczne i mechaniczne bloczków betonowych zawierających popiół z biomasy, pochodzący z elektrowni wykorzystujących jako paliwo kolby kukurydzy, łuski ryżowe, osłony kolb kukurydzy, trociny, drewno longanu i inne rodzaje biomasy, stosowany jako częściowy zamiennik piasku w ilości 20%, 40% i 60%. Wykazano, że wraz ze wzrostem udziału popiołu z biomasy zastępującego piasek zmniejszały się gęstość objętościowa oraz przewodność cieplna bloczków betonowych, natomiast zwiększała się ich nasiąkliwość.

Gabrijel i in. (12) przedstawili wyniki badań eksperymentalnych dotyczących wpływu częściowego zastąpienia cementu, w ilości od 5% do 45% masy, popiołem lotnym z biomasy drzewnej, pochodzącym z trzech różnych elektrowni, na właściwości betonu. Stwierdzono, że właściwości fizyczne i chemiczne popiołów są w znacznym stopniu uzależnione od technologii spalania, rodzaju i części drewna wykorzystywanego jako paliwo oraz lokalnych warunków eksploatacyjnych. Zastąpienie do 15% masy cementu najdrobniejszym popiołem lotnym z biomasy drzewnej powodowało przyspieszenie hydratacji, szybsze twardnienie oraz wzrost wytrzymałości betonu na ściskanie nawet o 18%. Z kolei zastosowanie popiołu o większym uziarnieniu skutkowało zmniejszeniem wytrzymałości na ściskanie do 5% oraz wolniejszym wydzielaniem ciepła hydratacji. Autorzy stwierdzili, że dominującym mechanizmem oddziaływania popiołu z biomasy jest efekt wypełniacza. Jednocześnie zastąpienie cementu popiołem w ilości do 45% praktycznie nie wpływało na podciąganie kapilarne i prawdopodobnie umożliwia uzyskanie betonu o wytrzymałości na ściskanie wystarczającej do zastosowań konstrukcyjnych.

Według Teixeira i in. (13) zastosowanie popiołu lotnego z biomasy drzewnej jako częściowego zamiennika cementu wpływa na urabialność świeżych mieszanek betonowych. Powoduje ono zwiększenie ilości wody niezbędnej do uzyskania wymaganej konsystencji, co stanowi efekt odmienny od obserwowanego w przypadku popiołu lotnego ze spalania węgla. Na konsystencję wpływają również wielkość ziaren popiołu oraz stopień zastąpienia cementu. Zaobserwowano ponadto, że wzrost zawartości popiołu lotnego z biomasy drzewnej prowadzi do zmniejszenia ilości wydzielanego ciepła hydratacji, co może być korzystne ze względu na ograniczenie ryzyka powstawania zarysowań. Dodatek tego popiołu powoduje zwiększenie porowatości otwartej oraz zmniejszenie przepuszczalności powietrza stwardniałego betonu. Badania właściwości mechanicznych wykazały, że wytrzymałość betonu zależy od stopnia zastąpienia cementu oraz czasu dojrzewania. Ogólnie dodatek popiołu lotnego z biomasy drzewnej powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie, jednak zwiększa odporność betonu na reakcję alkalia–krzemionka. Jednocześnie obecność tego popiołu nie wpływa istotnie na odporność betonu na cykle zamrażania i rozmrażania ani na wymywanie składników w

stiffness development and increased compressive strength of concrete of up to 18 % were observed. However, the replacement with coarser WFA led to a decrease in compressive strength of up to 5% and had more gradual heat liberation. It was concluded that the dominant effect of biomass ash is a filler effect. At the same time, replacement content of up to 45 % had almost no effect on capillary absorption and probably may allow to obtain concrete with sufficiently high compressive strength for construction purposes. According to Teixeira et al. (13), the use of wood fly ash in concrete as a partial replacement of cement affects the workability of fresh mixes. It results in an increase in the amount of water required to reach a desired consistency which contrasts with the influence of coal fly ash. The consistency is also affected by the particle size of ash and by the percentage of partial cement substitution. It was also observed that an increase in the amount of wood fly ash leads to a decrease in hydration heat which could be an advantage since it could prevent the occurrence of cracking phenomena. Wood fly ash leads to an increase in the open porosity and a decrease in the air permeability of the hardened concrete. The study on the mechanical strength of concrete with wood fly ash showed that it is dependent on the percentage of cement replacement and the curing time. In general, wood fly ash addition decreases the compressive strength, but it leads to concretes with higher resistance to alkali-silica reactions. On the other hand, the presence of wood fly ash on concrete does not induce a different behavior to the reference concrete in terms of freezing and thawing resistance or a significant influence in its leaching. However, in terms of environmental performance, wood fly ash concrete presents better results than plain cement concrete. On the contrary, Nagrockiene et al. (14) observed that substituting biomass-fly ash to cement to up to 15 % by weight leads to concrete with higher density, compressive strength, ultrasonic pulse velocity, lower water absorption rate and higher closed porosity which in turn results in improved durability and freeze-thaw resistance. The research on the replacement of ordinary Portland cement with different substitution rates [0, 10, 20 and 30 %] of biomass ash [two types – wood and eucalyptus bark fly ash] in cement paste and mortars gave similar results (15). The increase in the amount of BFA in the composition required extra dosage of water to maintain consistency because of particles fineness. The introduction of BFA also caused an increase in setting time. The hydration heat of cement pastes tends to decrease with the level of cement to ash replacement. The two tested ashes were different in particle size and shape, in the amount of residual organic matter and concentration of inorganic components: these differences however induced minor changes in the workability and setting behavior. Stanczak (16) research on the partial replacement [5 % and 30 %] of cement in mortars showed that the presence of agricultural biomass ash [mixture of oat and wheat biomass] in cement mortars increases mortar's depth carbonation. Moreover, the depth of the carbonation front increased with the increase of the additive content in the mortar.

Fort et al. (17) analyzed functional aspects of a possible replacement of cement by wood biomass ash in mortars in broad range of up to 70 % by weight. They revealed that the addition of BFA

porównaniu z betonem referencyjnym. Z punktu widzenia oddziaływania na środowisko betony zawierające popiół lotny z biomasy drzewnej wykazują natomiast korzystniejsze właściwości niż betony wykonane wyłącznie z cementu portlandzkiego.

Odmienne wyniki uzyskała Nagrockiene i in. (14), którzy wykazali, że zastąpienie cementu popiołem lotnym z biomasy w ilości do 15% masy prowadzi do uzyskania betonu o większej gęstości, wyższej wytrzymałości na ściskanie, większej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej, mniejszej nasiąkliwości oraz większej porowatości zamkniętej, co w konsekwencji poprawia jego trwałość i odporność na cykle zamrażania i rozmrażania.

Badania dotyczące zastąpienia cementu portlandzkiego popiołem z biomasy w ilości 0%, 10%, 20% i 30% (dwa rodzaje popiołu: z biomasy drzewnej oraz z kory eukaliptusa) w zaczynach cementowych i zaprawach wykazały podobne zależności (15). Zwiększenie zawartości popiołu z biomasy wymagało zastosowania większej ilości wody zarobowej w celu zachowania wymaganej konsystencji, co było związane z dużym rozdrobnieniem cząstek popiołu. Wprowadzenie popiołu powodowało również wydłużenie czasu wiązania. Ponadto wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu popiołem zmniejszało się ciepło hydratacji zaczynów cementowych. Badane popioły różniły się wielkością i kształtem cząstek, zawartością pozostałości materii organicznej oraz stężeniem składników nieorganicznych, jednak różnice te wywoływały jedynie niewielkie zmiany urabialności mieszanek i przebiegu procesu wiązania. Badania Stanczaka (16), dotyczące częściowego zastąpienia cementu w zaprawach [5% i 30%] popiołem z biomasy rolnej, stanowiącym mieszaninę popiołów ze spalania biomasy owsa i pszenicy, wykazały, że jego obecność zwiększa głębokość karbonatyzacji zapraw cementowych. Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości dodatku w zaprawie zwiększa się głębokość frontu karbonatyzacji.

Fort i wsp. (17) przeanalizowali właściwości użytkowe zapraw, w których cement zastępowano popiołem z biomasy drzewnej w szerokim zakresie, sięgającym 70% masy. Wykazali, że dodatek popiołu z biomasy [BFA] powoduje zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła hydratacji, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. W przeciwieństwie do obserwacji Teixeira (13), wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania stopniowo zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości BFA, co wiązano ze zwiększeniem porowatości materiału. Wytrzymałość na zginanie wykazywała mniejszą wrażliwość na zawartość BFA niż wytrzymałość na ściskanie – zastąpienie cementu popiołem z biomasy do poziomu 30% masy powodowało jedynie niewielkie zmiany właściwości użytkowych zapraw.

Tosti i wsp. (18) przeprowadzili badania właściwości mechanicznych i wpływu na środowisko zapraw cementowych zawierających popiół z biomasy powstały w wyniku spalania drewna oraz łusek kakaowca lub melasy. Rozpatrywano stopień zastąpienia cementu wynoszący 20% i 40% masy. Wykazano, że zastąpienie 20% cementu portlandzkiego popiołem lotnym z biomasy drzewnej nie powodowało istotnych zmian wytrzymałości na ściskanie, natomiast przy 40% udziale popiołu odnotowano jej spadek o około 25%.

decreases the hydration heat evolution which is similar to findings of other mentioned authors. In contrast to Teixeira (13), the compressive strength after 28 days of curing gradually decreased with the increasing BFA dosage which is in accordance with the increased porosity. Flexural strength exhibited lower sensitivity to the BFA content than compressive strength – substitution of cement by up to 30 % by weight caused only minor alteration of functional properties. Tosti et al. (18) conducted research on the mechanical and environmental properties of cement mortars containing biomass ash obtained from the combustion of wood and either cacao husks or molasses. He considered substitution rates of 20 % and 40 % by weight. He reported no significant change in compressive strength when substituting 20 % of the Portland cement with wood fly and a 25% decrease with a substitution rate of 40%. Skripkiūnas et al. (19) presented research which aimed to determine the impact of biomass ash on the plasticizing effects in cement pastes. Results showed replacement of cement with 10% of BFA in the paste improved rheological properties: lower yield stress and lower viscosity until 120 min. This amount of BFA also helps in retaining plasticizing effect for the period of 120 min, which is important in long distance concrete mixtures transportation. It also improved the thixotropic behavior which means that fresh concrete mixtures can be transported, molded, consolidated and finished within 90 minutes from mixing without losing workability and stiffness. Summarizing, results indicated that there is no clear consensus on the influence of biomass ash on the properties of cement composites since the characteristics of ash from biomass combustion vary widely depending on the type and cleanliness of the biomass fuel, combustion technology, collection location, etc. (20). The chemical composition of biomass ash must be considered as an important factor in BFA application as a *supplementary cementitious material* (21). Despite some problems, literature data proves that there is great potential in compensating the shortages in coal fly ash supply because of the BFA properties and their increased production being a natural consequence of the popularization of green energy. However, there is a need not only to thoroughly test the chemical and physical properties, but also to include possible ash pretreatment, that could enhance its properties, even if it increases carbon footprint.

Biomass ash treatments could include:

- *Aging* – namely, for the application of BFA as a mineral additive in cementitious composites, there is a need to understand the aging of BFA in terms of chemical and mineral changes occurring during the various storage conditions. It has already been noticed that pre-hydration and carbonation can lower BFA pH value (22). Additionally, pre-hydration may help reduce dust generation during transport and application of wood BFA, and reduction of Ca leaching (22, 23). Carevic et al. (24) does however not recommend storing reactive BFA in contact with air to avoid loss of its reactivity. The comparison between the two storage conditions made by the authors clearly showed that the wood BFA samples stored in air exhibited faster aging than those stored in closed containers. Thus, it is recommended that wood

Skripkiūnas i wsp. (19) przedstawili wyniki badań dotyczących wpływu popiołu z biomasy na skuteczność działania domieszek uplastyczniających w zaczynach cementowych. Wykazali, że zastąpienie 10% cementu popiołem z biomasy poprawia właściwości reologiczne zaczynu, powodując obniżenie granicy płynięcia oraz lepkości w okresie do 120 minut od zarobienia. Taka zawartość BFA umożliwia również utrzymanie efektu uplastycznienia przez 120 minut, co ma istotne znaczenie podczas transportu mieszanek betonowych na duże odległości. Ponadto stwierdzono poprawę właściwości tiksotropowych, dzięki czemu świeże mieszanki betonowe mogą być transportowane, układane, zagęszczane i wykańczane w czasie do 90 minut od wymieszania bez utraty urabialności i sztywności.

Podsumowując, dotychczasowe wyniki badań wskazują, że nie ma jednoznacznego konsensusu dotyczącego wpływu popiołów z biomasy na właściwości kompozytów cementowych, ponieważ właściwości popiołów ze spalania biomasy różnią się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju i czystości paliwa, technologii spalania, miejsca odbioru popiołu oraz innych czynników (20). Skład chemiczny popiołu z biomasy należy uznać za jeden z najważniejszych czynników decydujących o możliwości jego zastosowania jako dodatku mineralnego [ang. *supplementary cementitious material*, SCM] (21).

Pomimo występowania pewnych ograniczeń, dane literaturowe wskazują, że popioły z biomasy mają znaczny potencjał w kompensowaniu niedoboru popiołów lotnych ze spalania węgla, wynikającego z ich ograniczonej dostępności, przy jednoczesnym wzroście produkcji popiołów z biomasy będącym naturalną konsekwencją rozwoju energetyki opartej na odnawialnych źródłach energii. Niezbędne jest jednak nie tylko szczegółowe badanie ich właściwości chemicznych i fizycznych, lecz także uwzględnienie odpowiednich metod wstępnej obróbki popiołów, które mogą poprawić ich właściwości użytkowe, nawet jeśli wiąże się to ze zwiększeniem śladu węglowego.

Możliwe metody modyfikacji popiołów z biomasy obejmują:

- *Starzenie* – zastosowanie popiołów lotnych z biomasy [BFA] jako dodatku mineralnego do kompozytów cementowych wymaga poznania procesów starzenia zachodzących podczas ich przechowywania, w szczególności zmian chemicznych i mineralogicznych występujących w różnych warunkach składowania. Wykazano, że wstępna hydratacja oraz karbonatyzacja prowadzą do obniżenia wartości pH popiołu (22). Ponadto wstępna hydratacja może ograniczać pylenie podczas transportu i stosowania popiołów z biomasy drzewnej oraz zmniejszać wymywanie wapnia (22, 23). Carevic i in. (24) nie zalecają jednak przechowywania reaktywnych popiołów z biomasy w kontakcie z powietrzem, ponieważ prowadzi to do utraty ich reaktywności. Porównanie dwóch sposobów przechowywania wykazało, że próbki popiołu z biomasy drzewnej magazynowane na powietrzu ulegały procesom starzenia znacznie szybciej niż próbki przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach. W związku z tym zaleca się odbiór i magazynowanie

BFA be collected and stored immediately in closed containers to prevent pre-hydration and carbonation.

- *Dealkalization* (8) – the use of biomass ash could be limited by the high alkali content. Binder with high soluble alkali content [$>1\%$] can have a negative impact on the durability properties of the concrete [risk of alkali aggregate attack], on the visual appearance of the concrete [efflorescence formation on the surface] and on the workability of fresh mix. The BFA de-alkalisation may be processed by simple washing in water. Salvo (8) observed that after 48h washing with distilled water, Cl^- and SO_3 content decreased to about one-third of the initial content and the K_2O content decreased from 19 to 13 % by weight. Although this value remains high, the main target of the washing process is to remove the soluble alkalis which are the most deleterious for the durability of the concrete. The presence of insoluble alkalis should not have any effect on the durability properties of the concrete in normal operating temperature range.
- *Grinding* – the purpose of this treatment is to increase the ash particle refinement. Cordeiro et al. (25) reported that the finest BFA [sugar cane bagasse ash] provided the highest packing density of mortar, which generated a higher pozzolanic activity and compressive strength. After 28 days of curing, the compressive strength of grinded BFA mortar was 31 % higher than the strength of mixture containing crushed quartz instead of BFA. Thus, the results suggest that physical and chemical properties of BFA are appropriate for its use as mineral addition and its reactivity is mostly dependent on particle size and fineness. Moreover, Kaminskas et al. (26) showed that grinding of biomass ash samples changes not only the particle size distribution, but also the composition of the compounds. Hydration process of calcium silicates is accelerated, and compressive strength is enhanced. In addition, grinding activated biomass ash impedes the alkali-silica reaction in cement mortars.
- *High temperature treatment* – it is about heating the sample in temperature above $1000\text{ }^\circ\text{C}$, achieving sintering, vitrification or melting processes that change the physicochemical properties of the materials. These processes are generally avoided due to the high energy cost involved, although they can be useful for improving the properties of BFA or reduce harmful compounds leached. It was reported that the vitrification process of BFA samples from a pulp mill boiler mostly composed of silica [over 80 wt.%] at $1350\text{ }^\circ\text{C}$ led to a green glass sample which could be used as a substitute for natural sand (27). Additionally, the vitrification process immobilized heavy metals reducing leaching problems. Another example is mortar made with BFA from olive tree pruning [$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ composition greater than 75 wt.%] heated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 18 hours. This mortar showed significant improvements in compressive strength compared to samples made with unprocessed BFA (27).
- *Carbonation* – one of the priorities of the cement industry and of the whole construction sector is to lower its net CO_2 emissions (28). The most promising prospects to achieve this goal is to

popiołów z biomasy drzewnej bezpośrednio po ich wytworzeniu w zamkniętych pojemnikach, co ogranicza procesy wstępnej hydratacji i karbonatyzacji.

- **Dealkalizacja** (8) – zastosowanie popiołów z biomasy może być ograniczone przez wysoką zawartość alkaliów. Spoiwa zawierające ponad 1% alkaliów rozpuszczalnych mogą niekorzystnie wpływać na trwałość betonu, zwiększając ryzyko reakcji alkalia–kruszywo, pogarszając jego wygląd na skutek powstawania wykwitów oraz pogarszając urabialność mieszanki. Dealkalizację popiołów z biomasy można przeprowadzić metodą prostego płukania wodą. Salvo (8) wykazał, że po 48 godzinach płukania wodą destylowaną zawartość jonów Cl oraz SO₃ zmniejszyła się do około jednej trzeciej wartości początkowej, natomiast zawartość K₂O obniżyła się z 19 do 13% masy. Chociaż wartość ta nadal pozostaje wysoka, głównym celem procesu płukania jest usunięcie rozpuszczalnych alkaliów, które w największym stopniu wpływają niekorzystnie na trwałość betonu. Alkalie nierozpuszczalne nie powinny natomiast oddziaływać na trwałość betonu w normalnym zakresie temperatur eksploatacyjnych.
- **Mielenie** – celem tego procesu jest zwiększenie stopnia rozdrobnienia cząstek popiołu. Cordeiro i in. (25) wykazali, że najdrobniej zmielony popiół z biomasy [popiół z trzciny cukrowej] zapewniał największą szczelność upakowania zaprawy, co skutkowało wyższą aktywnością pucolanową oraz większą wytrzymałością na ściskanie. Po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających mielony popiół z biomasy była o 31% wyższa niż zapraw, w których zamiast popiołu zastosowano rozdrobniony kwarc. Wyniki te wskazują, że właściwości fizyczne i chemiczne popiołów z biomasy predysponują je do stosowania jako dodatku mineralnego, a ich reaktywność zależy przede wszystkim od wielkości i stopnia rozdrobnienia cząstek. Ponadto Kaminskas i wsp. (26) wykazali, że mielenie popiołów z biomasy zmienia nie tylko rozkład wielkości cząstek, ale również skład fazowy materiału. Proces ten przyspiesza hydratację krzemianów wapnia, zwiększa wytrzymałość na ściskanie oraz ogranicza przebieg reakcji alkalia–krzemionka w zaprawach cementowych.
- **Obróbka wysokotemperaturowa** – polega na ogrzewaniu popiołu do temperatur przekraczających 1000°C, w wyniku czego zachodzą procesy spiekania, zeszklenia lub topienia, prowadzące do zmian właściwości fizykochemicznych materiału. Ze względu na wysokie zapotrzebowanie energetyczne metoda ta jest stosowana stosunkowo rzadko, może jednak skutecznie poprawiać właściwości popiołów z biomasy oraz ograniczać wymywanie szkodliwych składników. Wykazano, że zeszklenie popiołu z biomasy pochodzącego z kotła celulozowni, zawierającego ponad 80% mas. SiO₂, prowadzone w temperaturze 1350°C, umożliwia otrzymanie zielonego szkła, które może stanowić substytut piasku naturalnego (28). Proces zeszklenia powodował również immobilizację metali ciężkich, ograniczając ich wymywanie. Innym przykładem jest zaprawa zawierająca popiół z biomasy powstały ze spalania gałęzi drzew oliwnych [o łącznej zawartości SiO₂ + Al₂O₃ + CaO przekraczającej

use Supplementary Cementitious Materials and carbonation process to produce low carbon cementitious binders (29). Direct carbonation can be performed under semi-wet or wet conditions, with multiple purposes: (a) to neutralize excess free CaO and MgO, (b) to activate Ca-silicates and Ca-aluminates by formation of carbonates and reactive silica and alumina gel, (c) to immobilize substances of concern - potentially hazardous elements [Pb, Cd, Cu and Zn] – by leading to their co-precipitation with new mineral phases [such as CaCO₃] and, (d) to enable the sequestration of CO₂ in solid, stable mineral products (30, 31). In carbonation process, water acts as the reaction medium and therefore liquid to solid ratio is an important parameter, beside partial CO₂ pressure and temperature, that controls carbonation kinetics and efficiency (32-35). Biomass ash can be considered of great interest for use as carbonated SCMs because they have relatively high free CaO available for carbon mineralization (24, 36).

Moreover, researchers do not mention major presence of chlorides that could be detrimental for fresh cementitious materials – no increase of hardening process – and for reinforced concrete. This would be however to be assessed in case of recycling wooden furniture.

2. Behaviour of biomass ash

2.1. Stabilization of pollutants

Among all the techniques for stabilising/solidifying pollutants in mineral industrial by-products, those based on the formation of hydrated phases via the addition of cements are by far the most studied. A first series of research refer to the impact of contaminants on the hydration phenomenon and, therefore, on hydraulic setting. Chen (37) mentions the role of Cu, Pb and Cr ions as setting accelerators and Zn as setting reducers, with various consequences on a mechanical level. Table 1 summarizes the behavior of a number of heavy metals, including those targeted by this study [Zn, Pb, Cu and Cr] in cement matrices.

A second analysis concerns the immobilization of heavy metals which can be governed by :

- precipitation in the form of simple or mixed hydroxides [e.g. CaCr₂O₇ or CaZn₂(OH)₆·2H₂O], silicates or carbonates,
- formation of typical cementitious phases (37) that can act as chemical stabilizers such as :
 - hydrated calcium silicate gel [or CSH] which is the majority phase of most cements and whose microporous structure largely controls the adsorption properties of this gel which, in addition, can also trap certain heavy metals by substitution of Ca²⁺ ions [case of Co²⁺ and Ni²⁺] and Si⁴⁺ ions [case of Cr³⁺];
 - ettringite [noted Aft, with chemical formula 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O] which can incorporate in its crystal lattice divalent cations [Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺], trivalent cations [Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺] and oxyanions

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb ORAZ Zn W MATRYCY CEMENTOWEJ [WG 40].

BEHAVIOUR OF As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb AND Zn IN CEMENTITIOUS MATRICES [BASED ON 40].

Pierwiastek Element	Stopień utlenienia Oxidation state	Wpływ na hydratację Effect on hydration	Wytrącanie / Precipitation	Wbudowywanie się w fazy hydratów Substitution into hydrates
As	-3, +3, +5	↓ if 5+ ↑ if 3+	Kompleks wapniowo-arsenianowy, arseniany żelaza i wapnia / Calcium- arsenate complex, Fe and Ca arsenate	Arseniany za siarczany w strukturę ettringitu / Arseniate → sulfate into ettringite
Cd	+2	↑ powstawanie ettringitu / ettringite formation	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CaCd}(\text{OH})_4$	→ Ca
Cr	+3, +6	↑ powstawanie ettringitu / ettringite formation	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CaCrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$
Cu	+2	↑ czas wiązania / setting time	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
Hg	+2	-	HgO	-
Pb	+2, +4	↑ czas wiązania / setting time	Siarczany, węglany, PbO, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, jony kompleksowe w środowisku alkalicznym / Sulfate, carbonate, PbO, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, com- plex ions in alkaline environment	→ Ca
Zn	+2	↓ jeśli ZnO opóźnienie powstawania portlandytu / if ZnO Delay in Portlandite formation ↑ jeśli Zn^{2+} wtedy powstawanie ettr- ingitu / if Zn^{2+} ettringite formation	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ lub $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ oraz $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ w środowisku alkalicznym / $\text{Zn}(\text{OH})_2$ or $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ in alkaline environment	→ Ca

75% mas.], poddany wygrzewaniu w temperaturze 800°C przez 18 godzin. W porównaniu z zaprawami zawierającymi popiół niepoddany obróbce uzyskano istotny wzrost wytrzymałości na ściskanie (27).

- **Karbonatyzacja** – jednym z najważniejszych wyzwań przemysłu cementowego oraz całego sektora budowlanego jest ograniczenie emisji netto CO_2 (28). Jedną z najbardziej obiecujących metod osiągnięcia tego celu jest wykorzystanie dodatków mineralnych [SCM] oraz procesu karbonatyzacji do wytwarzania niskoemisyjnych spoiw cementowych (29). Bezpośrednią karbonatyzację można prowadzić w warunkach półmokrych lub mokrych. Proces ten może pełnić kilka funkcji: (a) neutralizację nadmiaru wolnego CaO i MgO, (b) aktywację krzemianów i glinianów wapnia poprzez tworzenie węglanów oraz reaktywnego żelu krzemionkowego i glinokrzemianowego, (c) immobilizację potencjalnie niebezpiecznych pierwiastków, takich jak Pb, Cd, Cu i Zn, wskutek ich współstrącania z nowo powstającymi fazami mineralnymi, np. CaCO_3 oraz (d) trwałe wiązanie CO_2 w postaci stabilnych produktów mineralnych (30, 31). W procesie karbonatyzacji woda pełni rolę środowiska reakcji, dlatego stosunek cieczy do fazy stałej, obok ciśnienia cząstkowego CO_2 i temperatury, stanowi jeden z najważniejszych parametrów decydujących o kinetyce i efektywności procesu (32–35). Popioły z biomasy są szczególnie interesującym materiałem do produkcji karbonatyzowanych dodatków mineralnych, ponieważ zawierają stosunkowo duże ilości wolnego CaO, który może uczestniczyć w procesie mineralizacji dwutlenku węgla (24, 36).

$[\text{CrO}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} and $\text{SeO}_4^{2-}]$, respectively as substitutes for Ca^{2+} , Al^{3+} and SO_4^{2-} ions [Table 2] ;

- monosulfoaluminat [noted AFm, of chemical formula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] and tricalcium aluminate [noted C_3A of chemical formula $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$] or hydrocalumite [analogous hydroxide of chemical formula $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] which can lead to a crystallographic substitution effect quite like that of ettringite. Hydrocalumite is also able to fix chlorides into its structure by means of high specific surface;
- ferrites, such as, for example, tetra calcium aluminoferrite [noted C_4AF , chemical formula $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$], which can incorporate heavy metals such as Mn^{4+} and Cr^{3+} in their networks.

Tablica 2 / Table 2

JONY, KTÓRE MOGĄ LOKOWAĆ SIĘ W STRUKTURZE ETTRINGITU ZASTĘPUJĄC Ca^{2+} , Al^{3+} ORAZ SO_4^{2-} .IONS THAT CAN ENTER THE ETTRINGITE STRUCTURE IN SUBSTITUTION OF Ca^{2+} , Al^{3+} AND SO_4^{2-} .

Pozycja Ca^{2+} Ca^{2+} site	Pozycja Al^{3+} Al^{3+} site	Pozycja SO_4^{2-} SO_4^{2-} site
Sr^{2+}	Cr^{3+}	CO_3^{2-}
Ba^{2+}	Si^{4+}	Cl^-
Pb^{2+}	Fe^{3+}	OH^-
Cd^{2+}	Mn^{3+}	CrO_4^{2-}
Co^{2+}	Ni^{3+}	AsO_4^{3-}
Ni^{2+}	Co^{3+}	NO_3^-
Zn^{2+}	Ti^{3+}	SO_3^{2-}

Ponadto w dostępnej literaturze nie odnotowano znaczącej obecności chlorków, które mogłyby negatywnie wpływać na właściwości świeżych mieszanek cementowych oraz trwałość betonu zbrojonego. Kwestia ta wymaga jednak dalszych badań w przypadku wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania odpadów z mebli drewnianych.

2. Zachowanie popiołów z biomasy

2.1. Stabilizacja zanieczyszczeń

Spośród wszystkich metod stabilizacji i zestalania zanieczyszczeń obecnych w mineralnych produktach ubocznych przemysłu największą uwagę poświęcono technikom opartym na tworzeniu uwodnionych faz w wyniku zastosowania spoiw cementowych. Pierwsza grupa badań dotyczy wpływu zanieczyszczeń na przebieg procesu hydratacji, a tym samym na proces wiązania spoiw hydraulicznych. Chen i in. (37) wskazują, że jony Cu, Pb i Cr działają jako akceleratory wiązania, natomiast jony Zn wykazują działanie opóźniające, co przekłada się na zróżnicowany wpływ na właściwości mechaniczne materiałów. W tablicy 1 zestawiono zachowanie wybranych metali ciężkich, w tym pierwiastków będących przedmiotem niniejszego opracowania [Zn, Pb, Cu i Cr], w matrycach cementowych.

Drugi kierunek badań dotyczy immobilizacji metali ciężkich, która może zachodzić na drodze:

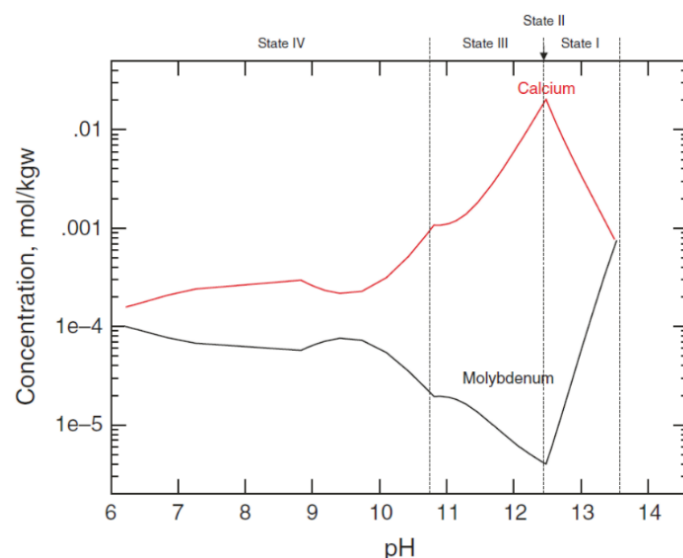
- wytrącania w postaci prostych lub mieszanych wodorotlenków [np. CaCr_2O_7 lub $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], krzemianów lub węglanów;
- tworzenia charakterystycznych faz cementowych (37), które mogą pełnić funkcję chemicznych stabilizatorów, takich jak:
 - faza C-S-H, stanowiąca dominującą fazę większości spoiw cementowych. Jej mikroporowata struktura w znacznym stopniu decyduje o właściwościach adsorpcyjnych, a ponadto umożliwia immobilizację niektórych metali ciężkich poprzez podstawienie jonów Ca^{2+} [np. przez Co^{2+} i Ni^{2+}] oraz jonów Si^{4+} [np. przez Cr^{3+}];
 - ettringit [oznaczany jako AFt, o wzorze chemicznym $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$], który może wbudowywać do swojej sieci krystalicznej kationy dwuwartościowe [Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+}], kationy trójwartościowe [Fe^{3+} , Cr^{3+} i Mn^{3+}] oraz aniony [CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} i SeO_4^{2-}], zastępujące odpowiednio jony Ca^{2+} , Al^{3+} i SO_4^{2-} [tablica 2];
 - monosiarczan [oznaczany jako AFm, o wzorze chemicznym $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], glinian trójwapniowy [oznaczany jako C_3A , o wzorze chemicznym $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$] oraz hydrokalumit [analogiczny wodorotlenek o wzorze chemicznym $\text{Ca}_4\text{Al}(\text{OH})_6(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], w których może zachodzić podstawienie w sieci krystalicznej, analogiczne do obserwowanego w ettringicie. Hydrokalumit, dzięki dużej powierzchni właściwej, jest również zdolny do wiązania jonów chlorkowych w swojej strukturze;
 - ferryty, takie jak glikożelazian czterowapniowy [oznaczany jako C_4AF , o wzorze chemicznym $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$], które

Other articles are going further in identifying the cementitious phases capable of immobilizing heavy metals, such as Chrysochoou et al. (39) who refer to the "competition" between ettringite, monosulfoaluminate and hydrocalumite to bind pollutants. Apart from the nature of the cements, whose major element content defines the preferentially formed phases, the authors list all the conditions that modify the thermodynamic equilibrium of phase formation and influence the selectivity of stabilisation/solidification mechanisms. In particular, the existing ionic competition between polluting species such as, for example, borate, selenate, chromate and molybdate ions is mentioned, with the conclusion that the affinity of oxyanions in the ettringite phase is as follows: $\text{B}(\text{OH})_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-}$.

The articles reviewed also refer to the pH, which appears to be an essential factor in the formation and stability of the phases. According to Myneni et al. (40), the most favourable range for ettringite formation is in a narrow range limited to 11-12.5 whereas, according to Perkins et al. (41), monophases such as hydrated calcium monosulfaluminate or hydrocalumite are formed above pH 12 and are the only phases precipitated above pH 12.5. The work of Zhang (42) also mentions that ettringite is stable at lower pH than hydrocalumite [10.7 instead of 11.6].

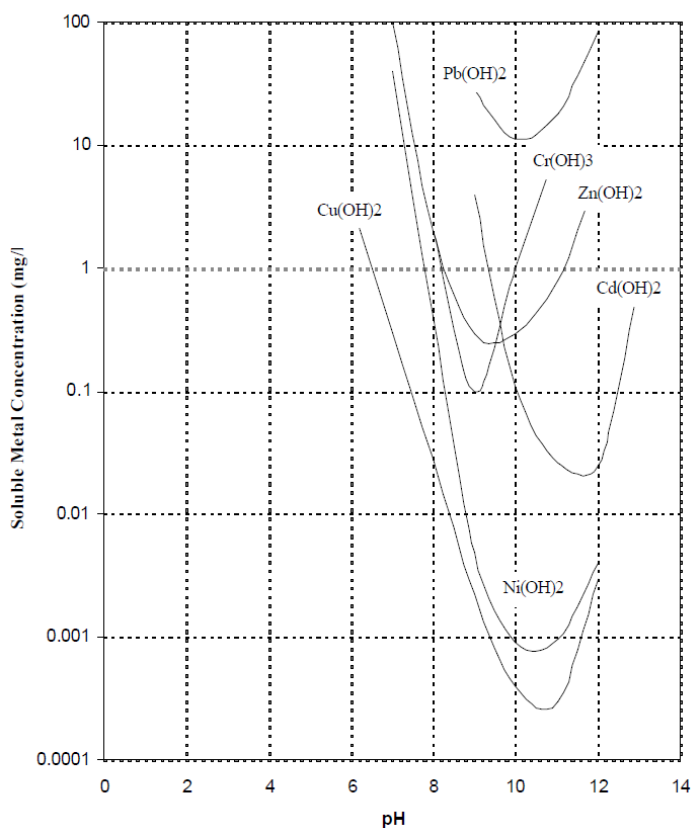
A more recent report from a European project funded under the Horizon 2020 program (43) also mentions the control of pH with respect to Ca^{2+} concentration and the possibility of stabilising molybdate under alkaline conditions in the powellite form CaMoO_4 . While the reducing character of the medium must be ensured, the Ca^{2+} concentration in the pore water of the material must remain sufficient to allow the precipitation of powellite [Fig. 1].

Despite the numerous studies, notably by electronic microprobe [X-ray mapping], which prove that heavy metals are indeed associated with cement phases, leaching tests carried out at the Centre Terre et Pierre [CTP] on cement stabilized materials have



Rys. 1. Rozpuszczalność CaMoO_4 w funkcji pH oraz dostępności jonów Ca^{2+} , kontrolowanej przez rozpuszczalność portlandytu [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (43).

Fig. 1. Solubility of CaMoO_4 vs pH and availability of Ca^{2+} ions, controlled by portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] solubility (43).



Rys. 2. Rozpuszczalność wodorotlenków metali ciężkich w zależności od pH (44).

Fig. 2. Solubility of heavy metal hydroxides vs pH (44).

mogą wbudowywać do swojej sieci krystalicznej metale ciężkie, takie jak Mn^{4+} i Cr^{3+} .

W innych publikacjach podjęto próbę dokładniejszej identyfikacji faz cementowych odpowiedzialnych za immobilizację metali ciężkich. Chrysochoou i in. (39) opisuje zjawisko „konkurencji” pomiędzy ettringitem, monosiarczanem i hydrokalumitem o wiązanie zanieczyszczeń. Oprócz rodzaju cementu, którego skład głównych składników determinuje powstawanie preferowanych faz, autorzy wskazują również wszystkie czynniki wpływające na równowagę termodynamiczną ich tworzenia, a tym samym na selektywność mechanizmów stabilizacji i zestalania. Szczególną uwagę zwrócono na konkurencję jonową pomiędzy zanieczyszczeniami, takimi jak jony boranowe, selenianowe, chromianowe i molibdenianowe. Stwierdzono, że powinowactwo anionów do fazy ettringitu maleje w następującej kolejności: $B(OH)_4^- > SeO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > MoO_4^{2-}$.

W analizowanych publikacjach podkreślono również znaczenie wartości pH, która stanowi jeden z podstawowych czynników decydujących o tworzeniu i trwałości poszczególnych faz. Według Myneniego i wsp. (40) najbardziej korzystne warunki do powstawania ettringitu występują w wąskim zakresie pH od 11 do 12,5. Z kolei Perkins i wsp. (41) wykazali, że fazy jednofazowe, takie jak uwodniony monosiarczan wapnia oraz hydrokalumit, tworzą się przy pH powyżej 12 i są jedynymi fazami wytrącającymi się przy pH przekraczającym 12,5. Zhang (42) podaje ponadto, że ettringit zachowuje trwałość przy niższych wartościach pH niż hydrokalumit [10,7 zamiast 11,6].

led to results that were far from convincing, even in the presence of special cements such as supersulfated cements [SSC] which are nevertheless characterized by a high ettringite content.

Through these studies, it was found that some heavy metals [Ni, Cd] are effectively immobilized but that others, initially non-leachable [Pb, Cu, Cr], are found in solution at levels above the authorized thresholds. This phenomenon can be explained by the solubility of the heavy metals, the minimum of which corresponds to a pH range between 9 and 10.5, i.e. lower than the value of the materials treated in the cement phases, which is above 12 [Fig. 2].

Finally, the very complete study carried out in England by the Environment Agency (45), like article by Chen et al. (37), takes up the role played by the different cement phases [CSH, Aft, AFm, C₃A] on the immobilization of contaminants as well as the impact of the latter on the hydration phenomenon. This report also refers to the various additives that can be added to the cements, such as adsorbents [C], reducing agents [FeSO₄ or Na₂S, etc.] in the case of Cr pollution or, on the contrary, oxidizing agents [NaOCl, KMnO₄] in the case of arsenic contamination. These different additives, which have already been tested by the CTP in the context of other stabilization studies, are listed in Table 3.

Literature abounds on the stabilization of heavy metals in industrial by-products via solidification and encapsulation processes (45). While the demonstration of immobilization is proven for the pollutants studied independently, the great difficulty lies in the complexity of the systems studied, which are waste or industrial by-products containing numerous pollutants likely differing in terms of speciation, i.e. in terms of the chemical form each of them is found. The solutions proposed in the various studies consulted must therefore be adapted to each treated stream, taking into account both environmental safety and the technical performance of the application foreseen. This implies that particular attention must be paid to antagonistic and deleterious effects on the materials. These include, for example, the delayed formation of ettringite [known as secondary ettringite] or thaumasite [Ca₃Si(CO₃)(SO₄)(OH)₆·12H₂O] with a swelling character which form after the materials have set due to chemical imbalances or slower reaction kinetics associated with the availability of constituents. This problem can also be found when adding additives such as, for example, FeSO₄·7 H₂O: it has been shown that it inhibits the leaching of Cr^{VI} by a redox reaction $3Fe^{2+} + Cr^{6+} \rightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+}$ but, in return, the ferric ions formed [Fe III] hydroxylate to form Fe(OH)₃ with expansive properties. The formation of these swelling phases will be accompanied by a cracking phenomenon impacting both the mechanical and environmental performances, by making the encapsulation phenomenon less efficient.

The literature attests that a mechanochemical treatment, which consists of very high energy grinding, generates stresses of such intensity that they can cause amorphization, or even densification of certain mineral materials, including kaolins in particular (46). This phenomenon of amorphization has been verified by the CTP for certain industrial wastes and by-products by using as grinder an attritor of specific design and an eccentric vibrating mill, both

Tablica 3 / Table 3

DODATKI SPECYFICZNE DLA ZANIECZYSZCZEŃ (43).

SPECIFIC ADDITIVES FOR CONTAMINANTS (43).

Zanieczyszczenia Contaminants	Popiół lotny / popiół z dna kotła Fly / bed ash	Ca(OH) ₂	FeSO ₄	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Związki siarkoorganiczne Organosulfur compounds	Węgiel / Carbon	Ca(OCl) ₂ / NaOCl	KMnO ₄	Na ₂ S ₂ O ₄	Na ₂ S / siarka Na ₂ S / Sulfur
Antymon / Antimony													
Arsen [5+] / Arsenic [5+]	x												
Arsen [3+] / Arsenic [3+]	x	x							x			x	
Organiczne związki arsenu / Arsenic organo compounds	x	x						x			x		
Bar / Barium	x					x							
Beryl / Beryllium													
Kadm / Cadmium	x	X											
Chrom [3+] / Chromium [3+]	X												
Chrom [6+] / Chromium [6+]	x		x							x			
Kompleksy chromu Chromium complexes							x						
Ołów [związki nieorganiczne] Lead, conventional	x		x	x	x			x					
Organiczne związki ołowiu / Organic lead compounds							x	x	x				
Ołów metaliczny / Lead elemental				x									
Rtęć [związki nieorganiczne] Mercury, conventional	x						x						x
Organiczne związki rtęci Organic mercury compounds												x	x
Rtęć metaliczna Elemental mercury	x												
Nikiel [związki nieorganiczne] Nickel, conventional	x						x						
Kompleksy cyjanowe niklu / Nickel cyanide complexes	x							x	x				
Organiczne kompleksy niklu Nickel organo complexes	X							x		x			
Selen [związki nieorganiczne] Selenium conventional	x												
Selen / seleniany Selenium / selenates			x										
Srebro / Silver				x									
Tal / Thallium													

W nowszym raporcie opracowanym w ramach projektu europejskiego finansowanego z programu Horizon 2020 (43) zwrócono uwagę na konieczność kontroli wartości pH w zależności od stężenia jonów Ca²⁺ oraz na możliwość stabilizacji molibdenianów w środowisku alkalicznym w postaci powellitu [CaMoO₄]. Jednocześnie podkreślono, że oprócz zapewnienia redukcyjnego

operating in a dry process (47). Amorphization generally results in an increase in pozzolanic activity while densification reduces the mobility of some residual pollutants through an encapsulation effect. This treatment should make it possible to enhance the reactivity of the ash and thus to promote the development of binding phases, as is obtained with coal fly ash from thermal power

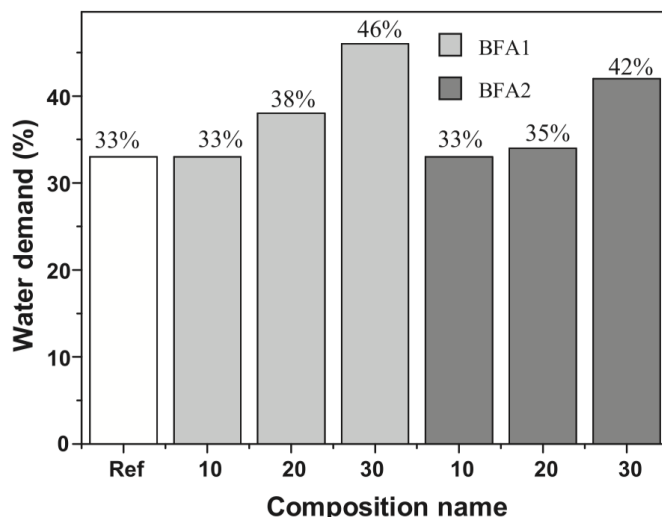
charakteru środowiska niezbędne jest utrzymanie odpowiednio wysokiego stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze porowym materiału, umożliwiającego wytrącanie powellitu [rys. 1].

Pomimo licznych badań, prowadzonych w szczególności z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej [mapowania rentgenowskiego], które potwierdzają, że metale ciężkie są rzeczywiście związane z fazami cementowymi, wyniki badań wymywania przeprowadzonych w Centre Terre et Pierre [CTP] na materiałach stabilizowanych cementem okazały się mało przekonujące. Dotyczyło to również materiałów zawierających specjalne rodzaje cementów, takie jak cementy supersiarczanowe [SSC], charakteryzujące się wysoką zawartością ettringitu.

Badania wykazały, że niektóre metale ciężkie [Ni i Cd] ulegają skutecznej immobilizacji, natomiast inne, pierwotnie niewymywalne [Pb, Cu i Cr], występują w odciekach w stężeniach przekraczających dopuszczalne wartości graniczne. Zjawisko to można wyjaśnić zależnością rozpuszczalności metali ciężkich od wartości pH. Minimalna rozpuszczalność większości metali ciężkich występuje w zakresie pH od 9 do 10,5, czyli przy wartościach niższych niż pH materiałów stabilizowanych spoiwami cementowymi, które przekracza 12 [rys. 2].

Wreszcie, kompleksowe opracowanie przygotowane w Wielkiej Brytanii przez Environment Agency (45), podobnie jak praca Chena i in. (37), omawia rolę poszczególnych faz cementowych [fazy C-S-H, AFt, AFm i C_3A] w procesie immobilizacji zanieczyszczeń oraz wpływ tych zanieczyszczeń na przebieg hydratacji. W raporcie przedstawiono również różne dodatki, które mogą być stosowane w spoiwach cementowych, takie jak adsorbenty [C], środki redukujące [FeSO_4 lub Na_2S itp.] w przypadku zanieczyszczenia związkami chromu lub, przeciwnie, środki utleniające [NaOCl , KMnO_4] stosowane w przypadku zanieczyszczenia arsenem. Zestawienie tych dodatków, które były również przedmiotem badań prowadzonych przez CTP w ramach innych prac dotyczących stabilizacji, przedstawiono w tablicy 3.

W literaturze szeroko opisano zagadnienia stabilizacji metali ciężkich obecnych w przemysłowych produktach ubocznych z wykorzystaniem procesów zestalania i enkapsulacji (45). Chociaż skuteczność immobilizacji została potwierdzona dla poszczególnych zanieczyszczeń badanych oddzielnie, zasadniczym problemem pozostaje złożoność analizowanych układów, obejmujących odpady i produkty uboczne przemysłu zawierające liczne zanieczyszczenia występujące w różnych formach specyficznych, tj. w różnych postaciach chemicznych. Z tego względu rozwiązania proponowane w poszczególnych pracach powinny być każdorazowo dostosowane do właściwości



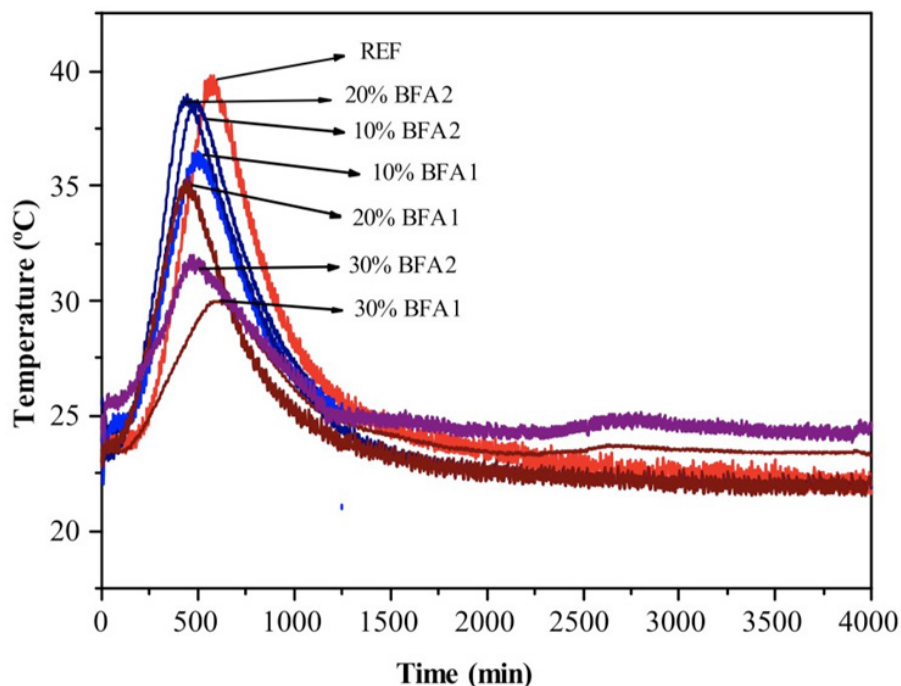
Rys. 3. Wodożądność spoiwa w zależności od procentowej zamiany cementu przez popiół ze spalania biomasy (15).

Fig. 3. Water demand of the binder vs substitution rate with biomass ash (15).

plants (48). By comparing the results, it will be possible to draw up a cross table between the improvement of the reactive properties and the environmental safety of the initial stream depending on the treatment[s] applied.

2.2. Effects of untreated biomass ash on cementitious mortars

Water demand usually increases when the substitution rate of biomass ash increases, regardless of the type of biomass ash used. This reflects a negative impact of fly ash on the mortar mix



Rys. 4. Zmiany temperatury podczas procesu hydratacji w funkcji stopnia zastąpienia cementu popiołem lotnym z biomasy (49).

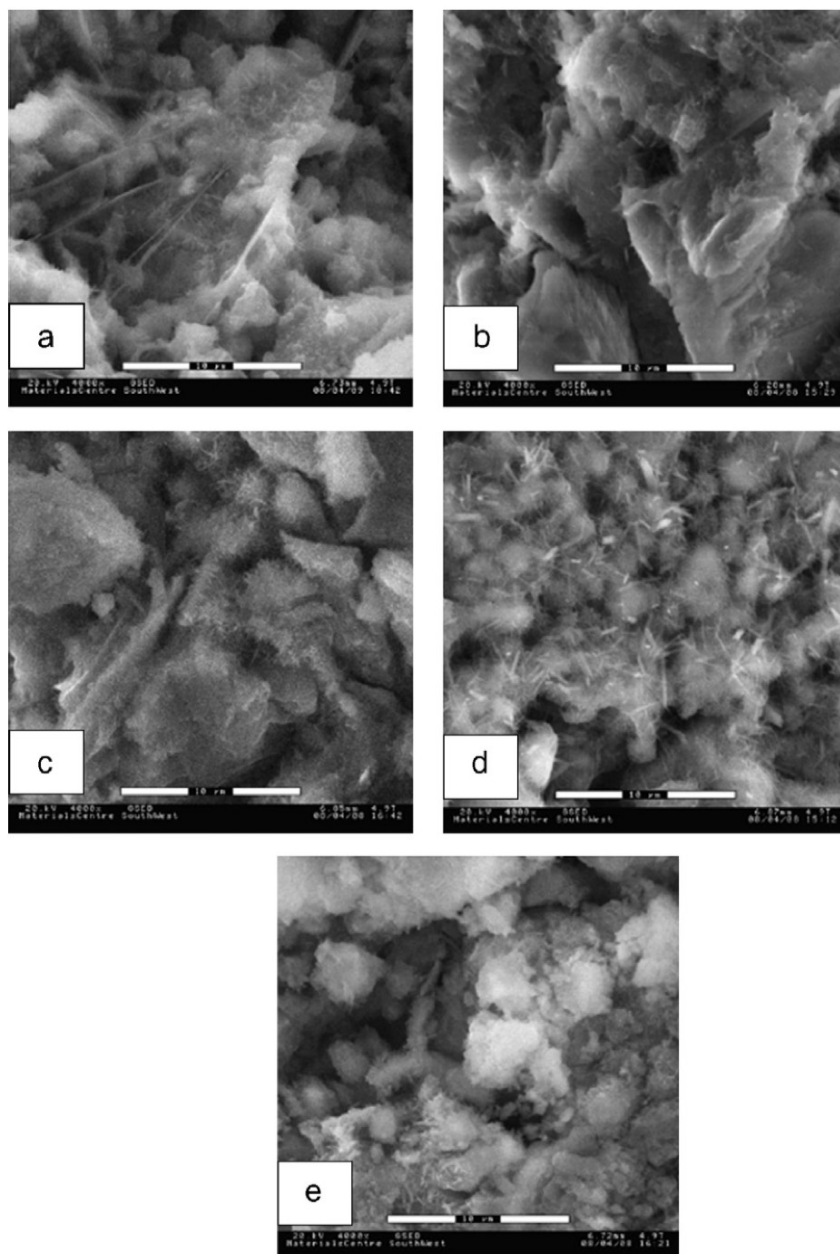
Fig. 4. Temperature variation during hydration process vs biomass fly ash substitution rates (49).

stabilizowanego materiału, z uwzględnieniem zarówno wymagań środowiskowych, jak i właściwości użytkowych projektowanego materiału. Oznacza to konieczność zwrócenia szczególnej uwagi na zjawiska antagonistyczne oraz niekorzystne oddziaływania zachodzące w materiale. Przykładem jest opóźnione tworzenie ettringitu [określanego jako ettringit wtórny] lub taumasytu [$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], które wykazują właściwości pęczniące i powstają po związaniu materiału wskutek zaburzeń równowagi chemicznej lub wolniejszej kinetyki reakcji wynikającej z ograniczonej dostępności reagentów. Podobny problem może wystąpić podczas stosowania niektórych dodatków, takich jak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Wykazano, że związek ten ogranicza wymywanie Cr(VI) w wyniku reakcji utleniania-redukcji [$3\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$], jednak powstające jony Fe^{3+} ulegają następnie hydrolizie z utworzeniem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, charakteryzującego się właściwościami ekspansywnymi. Powstawaniu takich faz pęczniących towarzyszy rozwój spękań, które pogarszają zarówno właściwości mechaniczne, jak i środowiskowe materiału poprzez zmniejszenie skuteczności enkapsulacji.

Dane literaturowe wskazują również, że obróbka mechanochemiczna, polegająca na bardzo intensywnym mieleniu, generuje naprężenia o tak dużej intensywności, że mogą one prowadzić do amorfizacji, a nawet zagęszczenia niektórych materiałów mineralnych, w szczególności kaolinów (46). Zjawisko amorfizacji zostało potwierdzone przez CTP dla wybranych odpadów i produktów ubocznych przemysłu z zastosowaniem specjalnie skonstruowanego attritora oraz mimośrodowego młyna wibracyjnego, pracujących w procesie suchym (47). Amorfizacja prowadzi na ogół do zwiększenia aktywności pucolanowej, natomiast zagęszczenie ogranicza mobilność niektórych pozostałości zanieczyszczeń wskutek efektu enkapsulacji. Tego rodzaju obróbka może zwiększyć reaktywność popiołów, sprzyjając tworzeniu faz wiążących, analogicznie do efektu obserwowanego w przypadku popiołów lotnych ze spalania węgla stosowanych w energetyce (48). Porównanie uzyskanych wyników umożliwi opracowanie zestawienia korelującego poprawę właściwości reaktywnych z poziomem bezpieczeństwa środowiskowego materiału wyjściowego w zależności od zastosowanej metody lub kombinacji metod obróbki.

2.2. Wpływ nieprzetworzonych popiołów z biomasy na właściwości zapraw cementowych

Zapotrzebowanie na wodę zazwyczaj wzrasta wraz ze zwiększeniem stopnia zastąpienia cementu popiołem z biomasy, niez-



Rys. 5. Mikrostruktura zaczynu cementowego po 24 godzinach: a) 100% cementu portlandzkiego, b) 90% cementu portlandzkiego i 10% popiołu z biomasy [BFA 1], c) 90% cementu portlandzkiego i 10% popiołu lotnego z biomasy [BFA 2], d) 70% cementu portlandzkiego i 30% popiołu lotnego z biomasy [BFA 1], e) 70% cementu portlandzkiego i 30% popiołu lotnego z biomasy [BFA 2].

Fig. 5. Microstructure of cement paste after 24 hours; a) 100 % Portland cement, b) 90 % Portland cement and 10 % biomass ash [BFA 1], c) 90 % Portland cement and 10 % biomass ash [BFA 2], d) 70 % Portland cement and 30 % biomass ash [BFA 1], e) 70 % Portland cement and 30 % biomass ash [BFA 2].

[Fig. 3]. Up to 10 % fly ash, the influence in the consistency is not visible. Above that, the water demand significantly increases (15).

There is also a progressive decrease in workability, linked to the increase in water demand (15). In addition, the presence of biomass ash, resulting from the combustion of wood waste, leads to a delay in the hydration of the cement, which necessarily affects the setting time of the cement paste in the mix, which is consequently

leżnie od rodzaju zastosowanego popiołu. Świadczy to o niekorzystnym wpływie popiołu lotnego na właściwości mieszanki zaprawy [rys. 3]. Przy zawartości popiołu lotnego do 10% wpływ na konsystencję jest praktycznie niezauważalny. Po przekroczeniu tej wartości zapotrzebowanie na wodę wyraźnie wzrasta (15).

Notuje się również stopniowe pogorszenie urabialności mieszanek, związane ze wzrostem zapotrzebowania na wodę (15). Ponadto obecność popiołu z biomasy powstałego w wyniku spalania odpadów drzewnych powoduje opóźnienie procesu hydratacji cementu, co bezpośrednio wpływa na wydłużenie czasu wiązania zaczynu cementowego w mieszance (49).

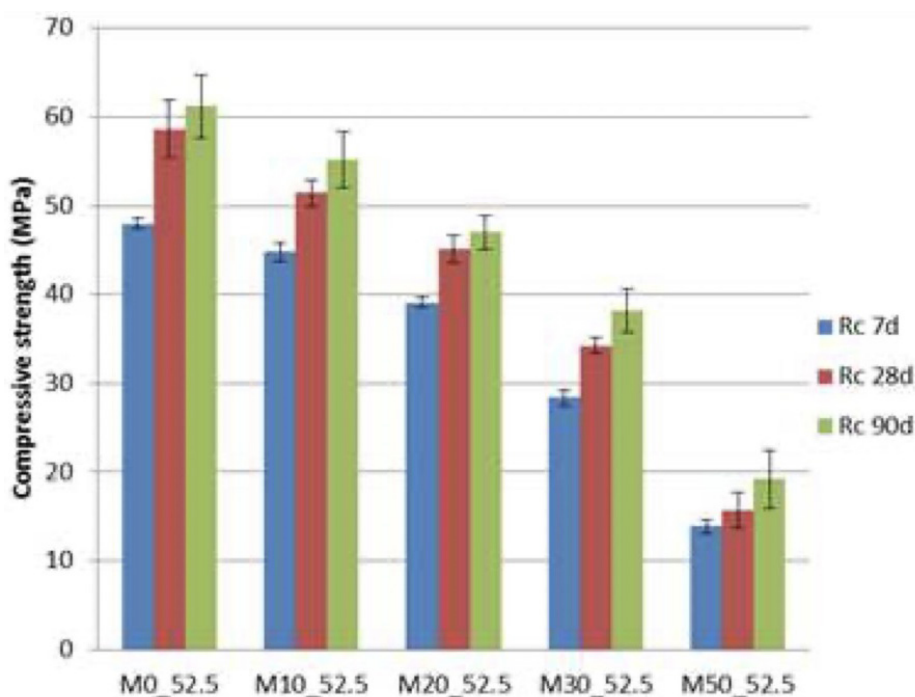
Jak przedstawiono na rys. 4, mieszanki zawierające popiół z biomasy charakteryzują się niższym ciepłem hydratacji niż mieszanki wykonane z wykorzystaniem wyłącznie cementu portlandzkiego. Wynika to z mniejszej szybkości hydratacji popiołu z biomasy w porównaniu z szybkością hydratacji cementu.

Popiół z biomasy obniża również temperaturę na początku procesu dojrzewania, co zmniejsza ryzyko wystąpienia reakcji alkalia–krzemionka [ASR] oraz ogranicza odkształcenia ekspansywne (50). Jednocześnie obserwuje się zagęszczenie matrycy cementowej. Ciągłe tworzenie fazy C-S-H w mieszance betonowej zawierającej 10% popiołu ze spalania odpadów drzewnych przyczynia się do (51):

- zagęszczenia mikrostruktury matrycy zaczynu cementowego,
- zmniejszenia porowatości mieszanki,
- poprawy jakości strefy przejściowej na granicy zaczyn–kruszywo,
- zwiększenia jednorodności rozkładu porów w matrycy zaczynu cementowego.

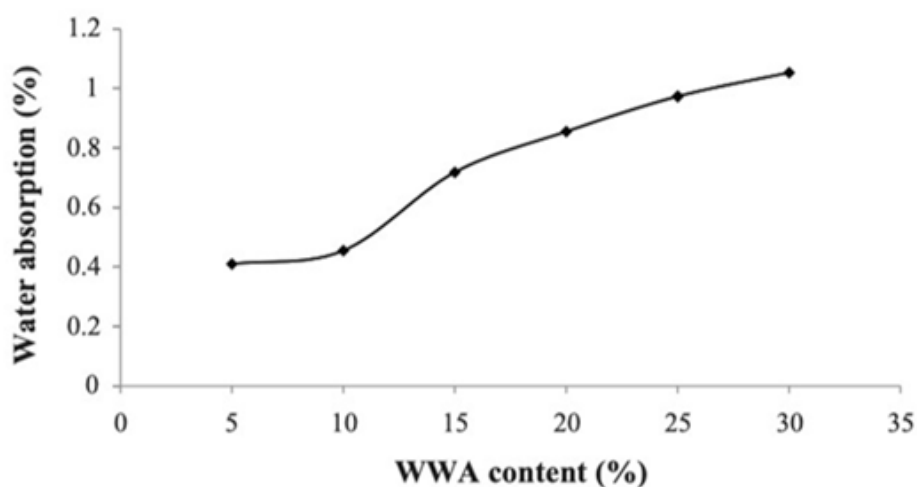
Stwardniały zaczyn cementowy po 24 godzinach dojrzewania [rys. 5] obserwowano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM] (51):

Na podstawie obrazów SEM stwierdzono intensywny rozwój fazy C-S-H zarówno w zaprawie wykonanej z czystego cementu portlandzkiego, jak i w zaprawach, w których 10% cementu zastąpiono popiołem z biomasy [typ 1 i typ 2]. Natomiast w zaprawach zawierających 30% popiołu z biomasy [typ 1 i typ 2] zamiast cementu, przy tym samym czasie dojrzewania, na obrazach SEM



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie dla różnych udziałów popiołu ze spalania biomasy zastępującego cement (53).

Fig. 6. Compressive strength at different times vs biomass ash substitution rate (53).



Rys. 7. Nasiąkliwość zapraw w funkcji zamiany cementu przez popiół ze spalania biomasy (51).

Fig. 7. Water absorption of mortars vs substitution rate with biomass ash (51).

prolonged (49). Furthermore, as shown in Fig. 4, mixes containing biomass ash have a lower heat of hydration than mixes containing 100 % Portland cement. This is due to the lower hydration rate of biomass ash compared to the hydration rate of cement.

Biomass ash also lowers the temperature at the beginning of the curing process, which reduces the risk of alkali-silica reaction [ASR] and contributes positively to reducing expansion (50). Overall, densification of the cementitious matrix is also observed. The continuous production of C-S-H gel in a concrete mix containing 10 % wood waste ash contributed to (51):

zaobserwowano intensywne tworzenie się igielkowych kryształów ettringitu w matrycy zaczynu cementowego (49, 51).

Poprawa właściwości mikrostrukturalnych matrycy zaczynu cementowego korzystnie wpływa na trwałość stwardniałego betonu (15, 52). Wykonano serie zapraw, w których cement zastępowano popiołem z biomasy w ilości 0, 10, 20, 30 i 50% objętości. Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie zapraw zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu popiołem z biomasy [rys. 6].

Tendencję tę można przypisać większej powierzchni właściwej popiołu z biomasy [BFA] w porównaniu z cementem, co prowadzi do zwiększonej absorpcji wody, a tym samym zmniejszenia ilości wody dostępnej do zapewnienia odpowiedniej urabialności mieszanki (46, 50). Ponadto wzrost zawartości BFA powoduje zmniejszenie ilości cementu w zaprawie, co w istotny sposób wpływa na obniżenie jej wytrzymałości mechanicznej. Zastąpienie cementu popiołem z biomasy do poziomu 20% nadal zapewnia zadowalające wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie (51).

Nie wyklucza to możliwości wykorzystania popiołów z biomasy powstających w dobrze zdefiniowanym procesie spalania, po zastosowaniu odpowiedniej obróbki, jako składnika materiałów cementowych, jednak przy niewielkim stopniu zastąpienia cementu, wynoszącym od 5 do 15%.

W niektórych badaniach analizowano nasiąkliwość zapraw zawierających popiół ze spalania odpadów drzewnych [WWA] stosowany jako częściowy zamiennik cementu [rys. 7]. Przygotowano zaprawy zawierające od 5 do 30% popiołu z biomasy, zwiększając jego udział co 5%, a następnie przeprowadzono badania nasiąkliwości uzyskanych próbek (51). Wyniki wykazały, że wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu popiołem z biomasy z 5 do 30% nasiąkliwość zapraw zwiększała się stopniowo z 0,41 do 1,05%. Nawet przy najwyższym stopniu zastąpienia cementu, wynoszącym 30%, uzyskane wartości nasiąkliwości zapraw można nadal uznać za zadowalające.

Uzyskane wartości można uznać za akceptowalne dla większości materiałów budowlanych, ponieważ odpowiadają porowatości mniejszej niż 10%, stanowiącej maksymalną dopuszczalną wartość (51).

3. Wnioski

W dostępnej literaturze nie ma jednoznacznego konsensusu dotyczącego wpływu częściowego zastąpienia cementu popiołem z biomasy [BFA], jednak można wskazać kilka wyraźnych tendencji:

- wytrzymałość na ściskanie zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu popiołem z biomasy;
- urabialność mieszanki betonowej lub zaprawy pogarsza się wraz ze wzrostem zawartości BFA;
- ciepło hydratacji maleje wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu popiołem z biomasy.

- densify the microstructure of the cement paste matrix,
- reduce the degree of porosity of the mix,
- improve the quality of the cement-aggregate interfacial transition zone,
- increase the uniformity of pore distribution in the cement paste matrix.

Indurated cement paste after 24 hours of curing [Fig. 5] is observed by Scanning Electron Microscopy [SEM] (51).

These SEM micrographs indicate that there is significant growth of C-S-H gel in the pure Portland cement mortar and in the mortar with 10 % cement paste substituted by biomass ash [type 1 and 2]. For the mortars composed of 30 % cement paste substituted with biomass ash [type 1 and 2], the SEM micrographs indicate active ettringite needle like formation in the cement paste matrix for the same curing time (49, 51).

These improvements in the microstructural properties of the cement paste matrices are beneficial to the durability of the hardened concrete mix produced (15, 52). Several series of mortars were produced by replacing cement with different volume substitution rates [0, 10, 20, 30, 50 %] of biomass ash. The compressive strength of the mortars decreases when the substitution rate increases [Fig. 6].

This trend is likely due to the higher specific surface area of BFA compared to cement, increasing water absorption and therefore reducing the amount of water for workability (46, 51). Moreover, increasing BFA induces a decreasing of cement content in the mortar, which has major consequences on the lowering mechanical strengths. Substitution rate of up to 20 % of cement with BFA are still acceptable with regard to flexural and compressive strength (51).

This does not exclude the possibility of reusing this type of biomass ash generated by a well-defined combustion process, followed by an appropriate treatment, in cementitious materials but at a low level of replacement in cement [between 5 and 15 %].

Some studies have investigated the water absorption properties of mortar with wood waste combustion ash [WWA] as a partial replacement material for cement [Fig. 7]. The mortar mixtures are composed of biomass ash with a content varying between 5 % and 30 % in 5 % increments. Water absorption tests were carried out on these samples (51). The values obtained show that the water absorption of concrete with biomass ash as a partial cement replacement material increased progressively from 0.41 % to 1.05 % with the increase of the cement replacement rate from 5 % to 30 %. For the highest cement replacement rate of 30 %, the resulting mortar mix still shows water absorption values that can be considered as satisfactory.

These values are, in fact, acceptable for most construction materials as they are below 10 % porosity which is the maximum permissible value (51).

Obserwacje te w znacznym stopniu zależą od rodzaju biomasy wykorzystanej jako paliwo, technologii spalania oraz warunków prowadzenia procesu, ponieważ czynniki te wpływają na właściwości oraz skład chemiczny popiołów z biomasy. Istotne znaczenie mają również warunki przechowywania BFA, gdyż wykazano, że karbonatyzacja oraz wstępna hydratacja ograniczają ich reaktywność, wpływając tym samym na właściwości zapraw i betonów.

Na podstawie danych literaturowych oraz wyników badań przedstawionych w niniejszej pracy można stwierdzić, że popioły z biomasy stanowią obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych popiołów lotnych ze spalania węgla [CFA] jako dodatkowego składnika cementowego. Wynika to zarówno z ich stale rosnącej produkcji, jak i zadowalających właściwości betonów, pod warunkiem że stopień zastąpienia cementu nie przekracza 15% masy. Analiza literatury wskazuje również, że zastosowanie odpowiednich metod obróbki popiołów z biomasy, takich jak mielenie, karbonatyzacja czy amorfizacja, może zwiększyć ich aktywność pucolanową oraz poprawić właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów cementowych.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Rządowi Regionu Walonii [Belgia] oraz Europejskiemu Funduszowi Rozwoju Regionalnego za wsparcie finansowe projektu badawczego ECOLISER [Eco-binders for Soil Treatment, Waterproofing Membranes and Roads], realizowanego w latach 2016–2020. Autorzy dziękują również organizacji Wallonia Brussels International [Belgia] oraz Rządowi Rzeczypospolitej Polskiej za umożliwienie wymiany naukowców w ramach projektu badawczego CarBoFLY – Carbonation and Biomass Ash for New Concrete Design, realizowanego w latach 2020–2023.

Literatura / References

1. Renewable Energy Directive (2009/28/EC).
2. J. Zhai, I.T. Burke, D.I. Stewart, Beneficial management of biomass combustion ashes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **151**, 111555 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111555>.
3. World Bioenergy Association, Global Bioenergy Statistics 2019. World Bioenergy Association, Stockholm (2019).
4. S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, Y. Song, W. Li, J. Feng, Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. *Fuel* **208**, 377–409 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.036>.
5. L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão, Biomass in the generation of electricity in Portugal: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **71**, 373–378 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.067>.
6. Sustainable biomass availability in the EU, to 2050. Imperial College London Consultants.
7. M.N. Capela, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, et al., Characterization of ashes produced from different biomass fuels used in combustion systems in a pulp and paper industry towards its recycling. *Biomass Bioenergy* **166**, 106598 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106598>.
8. M. Salvo, S. Rizzo, M. Caldrola, et al., Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM). *Adv. Appl. Ceram.* **114**(Suppl. 1), S3–S10. <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000043>

3. Conclusions

There is no clear consensus on the effect of a partial substitution of cement by BFA but several trends still emerge:

- the compressive strength decreases when the substitution rate increases;
- the workability of the concrete or mortar mix decreases when the substitution rate increases;
- the hydration heat decreases with increasing substitution rates.

These observations are also very dependent on the nature of the biomass fuel, the production process and the operating conditions as they all have an impact on the characteristics and chemical composition of the BFA. The BFA storage conditions also have a significant impact on the mortar or concrete properties since carbonation and pre-hydration have been shown to limit the reactivity of BFA.

Based on the results available in the literature and on the tests carried out in this study, it can be concluded that BFA are a serious candidate to replace traditional CFA as supplementary cementitious material because of their ever-increasing production and satisfactory concrete performances as long as substitution rate does not exceed 15 % by weight. But reviewing literature also clearly indicates that several treatments could also be applied to the BFA such as grinding, carbonation and amorphization to increase their pozzolanic activity and improve the physical and mechanical properties of the mixes.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the Regional Government of Wallonia [Belgium] and the European Regional Development Fund for their financial support through ECOLISER [Eco-binders for Soil treatment, Waterproofing membranes and Roads] research project [2016–2020]. Authors are also grateful to Wallonia Brussels International [Belgium] and the Government of Poland who allowed exchanges of researchers through the research project CarBoFLY Carbonation and biomass ash for new concrete design [2020–2023].

9. K. Ohenoja, J. Pesonen, J. Yliniemi, et al., Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. *Sustainability* **12**, 2988 (2020). <https://doi.org/10.3390/su12072988>
10. L. Nunes, J. Matias, J. Catalao, Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 235-242 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.053>
11. J. Lujang, P. Pintana, N. Homdoun, et al., Effect of biomass ash ratio instead of sand on concrete block properties. *Proc. 8th Int. Conf. Green Sustain. Innov. (ICGSI)*, Krabi, Thailand, 10-12 November 2021.
12. I. Gabrijel, M.J. Rukavina, N. Stirmer, Influence of Wood Fly Ash on Concrete Properties through Filling Effect Mechanism. *Materials* **14**(23), 7164 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14237164>.
13. E.R. Teixeira, A. Camões, F.G. Branco, Valorisation of wood fly ash on concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* **145**, 292-310 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.028>
14. D. Nagrockiene, A. Dauge, Investigation into the properties of concrete modified with biomass combustion fly ash. *Constr. Build. Mater.* **174**, 369-375 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.125>
15. R. Rajamma, L. Senff, M.J. Ribeiro, et al., Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Compos. Part B Eng.* **77**, 1-9 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.019>
16. D. Stanczak, B. Jaworska, Influence of Agricultural Biomass Fly Ash Cement Substitution on the Carbonation of Cement and Polymer-Cement Composites. *Struct. Environ.* **12**(2), 66-71 (2020). <https://doi.org/10.30540/sae-2020-007>
17. J. Fort, J. Sal, R. Sevcik, Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **271**, 121544 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121544>
18. L. Tosti, A. Zomerren, J.R. Pels, Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material. *Resour. Conserv. Recycl.* **134**, 25-33 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.004>
19. G. Skripkiunas, M. Macijauskas, D. Nagrockiene, et al., The influence of biomass fly ash on the plasticizing effects in cement pastes. *Procedia Eng.* **172**, 1015-1022 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.152>
20. L. Tosti, A. van Zomerren, J.R. Pels, R.N.J. Comans, Evaluating Biomass Ash Properties as Influenced by Feedstock and Thermal Conversion Technology towards Cement Clinker Production with a Lower Carbon Footprint. *Waste Biomass Valorization* **12**, 4703-4719 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01339-0>
21. C. Maschowski, P. Kruspan, A.T. Arif, et al., Use of biomass ash from different sources and processes in cement. *J. Sustain. Cem.-Based Mater.* **9**(6), 350-370 (2020). <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1764877>
22. K. Supancic, I. Obernberger, N. Kienzl, et al., Conversion and leaching characteristics of biomass ashes during outdoor storage—Results of laboratory tests. *Biomass Bioenergy* **61**, 211-226 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.014>
23. E. Karlun, A. Saarsalmi, M. Ingerslev, et al., Wood Ash Recycling—Possibilities and Risks. In: *Sustainable Use of Forest Biomass for Energy; Managing Forest Ecosystems*. Springer, Dordrecht, 79-108 (2008). https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5054-1_4
24. I. Carević, N. Stirmer, M. Serdar, N. Ukrainczyk, Effect of Wood Biomass Ash Storage on the Properties of Cement Composites. *Materials* **14**(7), 1632 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14071632>
25. G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, Pozzolan activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cem. Concr. Compos.* **30**(5), 410-418 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001>
26. R. Kaminskas, V. Cesnauskas, Influence of activated biomass fly ash on Portland cement hydration. *Ceram. Silik.* **58**(4), 260-268 (2014).
27. J. Rosales, M. Cabrera, M. Lopez-Alonso, J.L. Díaz-López, F. Agrela, Specialized concrete made of processed biomass ash: lightweight, self-compacting, and geopolymeric concrete. In: *The Structural Integrity of Recycled Aggregate Concrete Produced with Fillers and Pozzolans*. Woodhead Publishing, 199-239 (2022). ISBN 9780128241059.
28. CEMBUREAU, The European Cement Association. Brussels (2016).
29. M. Fernandez Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey, A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* **112**(3), 193-205 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.019>
30. R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J. CO₂ Util.* **9**, 82-102 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
31. C.M. Woodall, X. Lu, G. Dipple, J. Wilcox, Carbon Mineralization with North American PGM Mine Tailings - Characterization and Reactivity Analysis. *Minerals* **11**(8), 844 (2021). <https://doi.org/10.3390/min11080844>.
32. R. Dananjayan, P. Kandasami, R. Andimuthu, Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *J. Clean. Prod.* **112**, 4173-4182 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.145>
33. W. Liu, S. Su, K. Xu, Q. Chen, J. Xu, Z. Sun, Y. Wang, S. Hu, X. Wang, Y. Xue, J. Xiang, CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of fly ash with steam addition. *J. Clean. Prod.* **178**, 98-107 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.281>
34. P. Nielsen, M.A. Boone, L. Horckmans, R. Snellings, M. Quaghebeur, Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure – microstructure and strength development. *J. CO₂ Util.* **36**, 124-134 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.022>
35. P. Librandi, P. Nielsen, G. Costa, R. Snellings, M. Quaghebeur, R. Baciocchi, Mechanical and environmental properties of carbonated steel slag compacts as a function of mineralogy and CO₂ uptake. *J. CO₂ Util.* **33**, 201-214 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.028>
36. P. Oprčkal, A. Mladenovic, J. Skancar, N. Zupancic, Remediation of contaminated soil by red mud and paper ash. *J. Clean. Prod.* **256**, 1-10 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120440>
37. Q.S. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Wang, P. Carey, Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: a review. *Waste Manag.* **29**, 390-403 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.019>
38. T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO* **7**(2) (2006).
39. M. Chrysochoou, D. Dermatas, Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study. *J. Hazard. Mater.* **136**, 20-33 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.008>
40. S.C.B. Myneni, S.H. Traina, T.J. Logan, Ettringite solubility and geochemistry of the Ca(OH)₂-Al₂(SO₄)₃-H₂O system at 1 atm pressure and 298 K. *Chem. Geol.* **148**, 1-19 (1997).
41. R.B. Perkins, C.D. Palmer, Solubility of Ca₆[Al(OH)₆]₂(CrO₄)₃·26H₂O, the chromate analog of ettringite at 5-75°C. *Appl. Geochem.* **15**, 1203-1218 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00109-2)
42. M. Zhang, E.J. Reardon, Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environ. Sci. Technol.* **37**(13), 2947-2952 (2003). <https://doi.org/10.1021/es020969i>
43. Projet Horizon 2020 CEBAMA. <https://www.cebama.eu/content/PublicArea/WP2/D2.03.pdf>.
44. Development document for effluent limitation guidelines and standards for the centralized waste treatment industry – final. EPA 82-R-00-020 (2000).

45. B.D. Bone, L.J. Barnard, D.I. Boardman, P.J. Carey, C.D. Hills, H.M. Jones, C.L. MacLeod, M. Tyrer, Review of scientific literature on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges. Science Report SC980003/SR2, Environment Agency, United Kingdom (2004).
46. L. Lommel, F. Bülbül, L. Courard, Improving the Properties of Woody Biomass Ashes through Mechanochemical Activation and Water Washing Treatments. Proc. NomaD 2025, Nantes, France, 13-14 November 2025.
47. F. Bülbül, L. Courard, Turning waste into greener cementitious building material: treatment methods for biomass ashes - A review. *Materials* **18**, 834 (2025). <https://doi.org/10.3390/ma18040834>.
48. A. Bahtt, Sh. Priyadarshini, A.A. Mohanakrishnan, A. Abri, M. Sattler, S. Techapaphawit, Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. *Case Stud. Constr. Mater.* **11**, e00263 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263>.
49. Z. Zhao, L. Courard, S. Remond, D. Damidot, Mechanical strength of mortars containing biomass fly ash from combustion of 100% wood pellets as partial replacement of cement. Proc. 15th Int. Congr. Chem. Cem. (ICCC 2019), Prague, Czech Republic, 16-20 September 2019.
50. T.C. Esteves, R. Rajamma, D. Soares, A.S. Silva, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Constr. Build. Mater.* **26**(1), 687-695 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.075>
51. Ch. Chee Ban, M. Ramli, The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resour. Conserv. Recycl.* **55**(7), 669-685 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>
52. J. Hubert, S. Grigoletto, F. Michel, Z. Zhao, L. Courard, Development and properties of recycled biomass fly ashes modified mortars. *Recycling* **9**, 46 (2024). <https://doi.org/10.3390/recycling9030046>.
53. Z. Zhao, L. Courard, F. Michel, S. Remond, Use of biomass fly ash as partial cement replacement in the manufacture of mortars. Conf. 100th Anniversary of Laboratory of Construction Materials and 60th Birthday Prof. Karen Scrivener, Lausanne, Switzerland, 19-22 August 2018.