

Reciclado de residuos industriales en la fabricación de ladrillos de construcción. 1ª parte

Recycling industrial waste in brick manufacture. Part 1

F. ANDREOLA, L. BARBIERI^(*), I. LANCELLOTTI, P. POZZI^(*)

^(*)Universidad de Módena y Reggio Emilia, Módena

Persona de contacto/Corresponding author: barbieri.luisa@unimo.it

Fecha de recepción: 10-VIII-04

Fecha de aceptación: 15-III-05

ITALIA

RESUMEN

El continuo aumento de la cantidad de residuos (desechos) que se generan en los procesos industriales induce a buscar nuevos métodos alternativos a la disposición final que sean altamente eficientes y a bajo costo. La industria manufacturera de ladrillos resulta muy prometedora desde este punto de vista. En este trabajo ha sido investigada la posibilidad de usar distintos residuos industriales, entre ellos barros de pulido del gres porcelánico, cenizas de carbón, cenizas de acerías y de incinerador municipal para la fabricación de ladrillos de exteriores. Fueron analizados los problemas que podrían derivar al introducir estos residuos en la pasta. En particular; en esta primera parte del trabajo se muestran los resultados derivados de la introducción de los residuos considerados, en distintos porcentajes, sobre las propiedades físicas y tecnológicas del producto final. En la segunda parte se desarrollarán los efectos causados sobre las propiedades químicas, mecánicas y microestructurales.

SUMMARY

The ongoing accumulation of industrial waste speaks to the need to seek cost-effective disposal methods. Brick manufacture would appear to be particularly promising in this regard. The present study analyzes the possibility of recycling the sludge generated in porcelain tile polishing, as well as coal, steel and municipal incinerator ash to make a special type of facing brick whose properties readily accommodate a full analysis of all the problems deriving from the incorporation of residue in its manufacture. Physical-chemical, mechanical and structural analyses were performed on bricks made with varying percentages of the different types of waste considered. This first paper reports the results of the physical and technological characterization of the products; the second part of the research will address their chemical, mechanical and structural properties.

PALABRAS CLAVE: ladrillos, ceniza volante, propiedades físicas.

KEYWORDS: brick, fly ash, physical properties.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la industria basada en la tecnología ha tenido un importante impacto medioambiental, ya que la industria es el principal consumidor de recursos naturales y el factor que más contribuye a la polución (residuos sólidos, gases y aguas residuales). Por tanto, el aumento de sustancias denominadas sub-productos o residuos, que son muy diferentes al producto final y que se derivan de las actividades industriales ha producido un gran cambio en la preocupación por resolver la problemática de los residuos industriales. La ley italiana (D. Leg. 22/97), de acuerdo con las directivas europeas (91/156; 91/689 y 94/62/CEE) ha establecido la siguiente jerarquía de principios para el tratamiento de residuos:

1. Prevención (reducción de residuos en el origen).
2. Reciclado y reutilización.

1. INTRODUCTION

Technology-based industry has a substantial impact on the environment, inasmuch as it is the major consumer of natural resources as well as the major contributor to overall pollution (solid waste, air pollution, waste water). As a result, the growing output in most industries of by-products and/or waste with little or nothing in common with the final product has led to a change in the approach to waste management. In keeping with European policy (91/156; 91/689; 94/62/CEE), Italian law (D. Leg. 22/97) has established the following hierarchy of waste management principles:

1. Prevention (waste reduction at the source).
2. Waste recycling and reuse.

3. Recuperación de las materias primas y/ o del contenido energético de los residuos.
4. Almacenamiento seguro de los residuos y de otros residuos inviables de recuperar o reciclar.

El considerable aumento de los residuos industriales que se producen actualmente y el aumento de los costes de tratamiento de los mismos hace que la recuperación, cuando es posible, sea ventajosa económicamente con la condición de que los residuos puedan ser reutilizados para producir un beneficio, que deriva del retorno de costes y de no- costes. Para diseñar materiales basados en residuos deben tenerse en cuenta ciertos aspectos tecnológicos y económicos: la composición debe ser diseñada de manera que se maximice la cantidad de residuo en la mezcla de materias primas de partida; el residuo debe ser reciclado "tal cual" y tener una composición razonablemente constante: los aditivos requeridos para obtener una nueva composición del producto no deben ser caros (otros residuos o sub- productos, matrices baratas tales como materiales cerámicos o vidrios); las propiedades del producto final deberían ser tales que favorezcan la explotación comercial del producto final y ser capaz de competir en calidad y costes con los productos existentes en el mercado. Debido a la complejidad química de los vidrios que se obtienen a partir de residuos, los materiales vitrocerámicos y las plaquetas de tipo cerámico pueden representar una buena oportunidad como han demostrado los autores en investigaciones previas (1-13). Otra posibilidad en el campo de los materiales cerámicos podría ser la fabricación de ladrillos de construcción. Dichos materiales cerámicos pertenecen a una de las tecnologías más antiguas de la Humanidad. Sin embargo, nuestra comprensión de las reacciones durante la etapa de cocción están lejos de ser entendidas completamente. Este proceso está controlado por la relación existente entre los materiales que mantienen la forma de la pasta original, y los materiales de bajo punto de fusión que coalescen para producir ladrillos tan duros, en ocasiones, como el acero. También debe tenerse en cuenta las materias primas, que permiten una buena plasticidad durante la operación de moldeo por extrusión y contener bastante arcilla para que se tenga una buena resistencia "en crudo". Los productos preferidos que pueden obtenerse a partir de arcillas cocidas se obtienen con esquistos y minerales derivados de la arcilla asociados a arenas. Estas arcillas contienen cantidades variables de minerales de tres grupos básicos: 1) mezclas de illitas y illitas/esmectita (I/S) de bajo punto de fusión; 2) mezclas de caolinita y minerales expandibles (K/E) y 3) algo de cuarzo refractario (14). En general, las cenizas volantes de carbón tienen una composición en óxidos similar a las materias primas usadas en la producción de ladrillos. Sin embargo, algunas cenizas volantes contienen cantidades de calcio (proveniente de la calcita) y de óxidos de hierro (provenientes de la pirita y marcasita) que podrían ser considerados demasiado elevados en porcentaje en el caso de muchos procesos de fabricación (14).

3. Recovery of raw materials and/or energy content of waste.
4. Safe disposal of residues and other inevitable waste.

The considerable growth of the quantity of industrial waste generated and rising disposal costs make recovery, where possible, economically advantageous, providing the waste reuse projects implemented are profitable, in turns of both direct returns and lower costs. Certain technological and economic aspects must be taken into account in the design of waste-based materials: the composition must maximise the amount of waste that can be used in a batch; waste should be recycled raw and have a reasonably constant composition; the additives required to obtain a suitable composition should be inexpensive (other waste or by-products, cheap matrices such as clay materials and brick); and the final product should be readily marketable and able to compete in quality and cost with existing products. Because of their complex chemical composition, waste-based glass, glass-ceramics and ceramic tiles may afford opportunities in this regard, as the authors have shown in previous researches (1-13). Another possibility along these lines may be found in brick manufacture. The production of clay-based materials such as building bricks is one of humanity's earliest technological developments. And yet our understanding of the reactions taking place during firing is far from complete. This process is controlled by the ratio between the relatively refractory minerals that maintain the shape of the article fired and the materials with a low melting point that coalesce to produce brick as hard, on occasion, as steel. A further consideration is sufficient plasticity for good extrusion and the proper proportion of clay minerals to ensure good green (unfired) strength. The preferred prime materials for these products are fireclays found beneath the surface of the Earth and shales, often found in sandbeds. These clays contain varying amounts of three basic mineral groups, namely: 1) relatively low-melting-point illite, mixed-layer illite/smectite (I/S), and chlorite; 2) refractory kaolinite and mixed-layer kaolinite/expandables (K/E); and 3) somewhat refractory quartz (14). The composition of coal fly ash is essentially similar to that of the raw materials used in brick manufacture. However, some types of fly ash have calcium (from calcite) and iron oxide (from pyrite and marcasite) contents that would be considered too high by many manufacturers (14).

En el presente trabajo se ha evaluado la posibilidad de insertar residuos que proceden de algunas actividades industriales en la fabricación de ladrillos de construcción. Esta elección se debe a que los ladrillos presentan un ciclo de producción particularmente simple, una mayor tolerancia respecto a los parámetros técnicos que otras tecnologías productivas y la propiedad de ser un producto cocido que permite absorber materiales heterogéneos (15-18). Por dichas razones, los ladrillos presentan la posibilidad de incorporar en su producción subproductos de diferente naturaleza, también en elevada cantidad. Además, considerando la amplia difusión de las industrias del ladrillo en el territorio italiano, la eventual aplicación de esta técnica de reciclado da lugar a menor problemas de transporte debido a la facilidad de encontrar plantas de producción próximas a los puntos de producción del residuo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se ha llevado a cabo en la fábrica de ladrillos italiana de Fornace di Fosdondo de UNIECO, Correggio. Esta planta produce 70×10^3 t/año de ladrillos cara-vista realizados en pasta blanda. Se trata de una técnica de fabricación especial en la que los ladrillos son producidos por prensado en moldes con una pasta de plasticidad adecuada de mezcla de arena y minerales arcillosos. Después del prensado los ladrillos en crudo se secan y cuecen en un horno túnel durante 40 h hasta una temperatura máxima de 1.010°C .

En la primera parte del trabajo experimental se han formulado pastas con la adición de cuatro diferentes tipologías de residuos industriales (lodos de pulido de la producción de gres porcelánico, cenizas volantes de carbón y de tipo metalúrgico de la producción de acero y ceniza granular de una incineradora de residuos municipales), todos ellos elegidos por su interesante composición química, producción anual del residuo y problemas de almacenamiento. Todos estos residuos se han añadido en porcentajes del 2,5 al 20% en peso, excepto en el caso del lodo de pulido que, debido a su mejor concordancia con la composición de la pasta original, se ha añadido en proporción hasta del 30%.

Los materiales de partida (pasta de ladrillo y residuos) se han caracterizado por medio de su análisis químico a través del método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP Varian Liberty 200), la constitución de fases se ha determinado por difracción de rayos X (radiación CuK_{α} , difractor Philips PW 3710). Tanto en la pasta original como en los ladrillos, se han controlado las propiedades de acuerdo con las Normas, junto con la observación de la morfología de los ladrillos y los defectos producidos. Las Normas que se han seguido han sido:

The present study evaluates the possibility of using waste from different industrial activities in brick manufacture. This choice was based on the consideration that brick-making involves a particularly simple production cycle with higher tolerances in terms of technical parameters than other industrial processes, and that the fired product can absorb heterogeneous materials (15-18). For these reasons brick manufacture is a potential outlet for the reuse of large amounts of different types of by-products. Moreover, in light of the wide dispersion of the brick industry across Italy, the possible application of this recycling technique would not entail high shipping costs nor would it be particularly difficult to find appropriate sites within a reasonable distance of the plants generating the waste.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experimental work was conducted at an Italian brick factory (UNIECO'S Fornace di Fosdondo at Correggio). This plant produces 70×10^3 ton/year of soft-paste facing brick. In this manufacturing technique, a suitably plastic mix of sand and clay materials is placed in moulds, dried and then fired in a tunnel kiln for 40 hours at a maximum temperature of 1010°C .

In this first part of the experiment, facing bricks were made by adding four different types of industrial waste (porcelain tile polishing sludge, coal and steel mill fly ash and municipal incinerator grate ash) to the mix. The waste was chosen on the basis of chemical composition, annual output and related disposal problems. Waste was added to the clay mix in proportions ranging from 2.5 to 20% by weight, with the exception of ceramic sludge which, with a chemical composition closer to that of the clay, could be used in proportions of up to 30 wt%.

The materials used (brick body and waste) were chemically characterised by inductively coupled plasma methodology (ICP Varian Liberty 200) and their phase constitution was determined by X-ray powder diffraction (CuK_{α} radiation, Philips PW 3710 diffractometer). Both the clay mix and the final brick product were subjected to standard controls and monitored for morphology and possible flaws. Specifically, the standard controls consisted of the following:

1. Para la pasta standard de ladrillo: test de plasticidad, contenido de humedad y granulometría (residuo tamizado).
2. Para los ladrillos en crudo: peso en crudo, pérdida de peso después de un ciclo de secado a 75 °C durante 2,5 horas, contracción lineal (LS%) después del secado.
3. Para los ladrillos cocidos: contracción lineal (LS%) después de la cocción, pérdida de peso (WL%) después de la cocción, densidad aparente (Dap), defectos superficiales y absorción de agua (WA%).

2.1. Materias primas usadas

Todas las materias primas usadas en esta experimentación fueron del Distrito de Reggio Emilia en el Norte de Italia. En la Tabla 1 se dan los resultados de los correspondientes análisis químicos de la pasta base de los ladrillos y de los residuos utilizados.

Pasta de ladrillo: la pasta de ladrillo está constituida por una mezcla del 83% de arcilla de una mina próxima a la planta de cocción y un 17% de arena de río, usada como relleno. Las fases minerales contenidas en la arcilla son: cuarzo, calcita, moscovita, clorita y caolinita.

Lodo de pulido de plaquetas de gres porcelánico: para mejorar las características estéticas de las plaquetas de gres porcelánico normalmente se pulen hasta pulido especular. La operación se realiza en el material cocido usando muelas abrasivas de SiC y de base cemento magnésico. El residuo del procesado, que se denomina como lodos de pulido, contiene un polvo muy fino (75%) derivado de los componentes de las plaquetas (cuarzo, mullita y circon) junto con partículas muy pequeñas de SiC y de cemento de oxiclorigenato de magnesio (MgO·HCl) que procede de las muelas de pulido (25%). Estos lodos no son tóxicos, pero no son compatibles con la pasta del gres porcelánico no siendo posible su reutilización en el ciclo cerámico, por lo que se almacena en vertederos controlados siguiendo las normas establecidas para este tipo de residuos en Italia. La producción anual de este tipo de lodos en Italia llega a las 50×10^3 t (19,20). Los lodos usados en esta investigación son lodos típicos del pulido de gres porcelánico de un productor de plaquetas cerámicas (Ceramiche Concorde).

Ceniza volante de carbón: la mayoría de las centrales térmicas de producción de energía eléctrica queman carbón fósil en forma de antracita o lignito que deja un residuo de cenizas después de la combustión. La ceniza volante (partículas más finas) es el material transportado con los gases hasta que se recuperan por los filtros. Esta cantidad constituye el 80% del residuo total de las plantas de producción de energía eléctrica de este tipo, la proporción restante del 20% se conoce con el nombre de "ceniza de fondo". En un promedio de 1 kg de carbón se obtienen unos 0,15 kg de ceniza, incluyendo las partículas

1. For the standard clay mix: plasticity test, humidity content and particle size analysis (sieve analysis).

2. For green bricks: green weight, loss in weight after drying at 75°C for 2.5 hours, linear shrinkage (LS%) after drying.

3. For fired bricks: linear shrinkage (LS%) and weight loss (WL%) after firing, apparent density (Dap), surface flaws, water absorption (WA%).

2.1. Raw materials used

All the raw materials were obtained in the Reggio Emilia District in northern Italy. Table 1 gives the results of the chemical analysis of the brick body and waste materials.

Brick body: the brick body consists of 83 wt% of clay mined at a site near the kiln and 17 wt% of river sand used as filler. The mineralogical phases in the clays used were: quartz, calcite, muscovite, chlorite and kaolinite.

Porcelain stoneware tile polishing sludge: porcelain tile surfaces are polished to a high gloss to enhance the aesthetics of their texture. The operation is performed on fired material using polishing tools essentially made of silicon carbide (SiC) and magnesium-based cement. The processing waste, called polishing sludge, contains fine powders (75%) removed from the surface of the tiles (quartz, mullite, zircon) as well as small particles of SiC and magnesium oxychloride (MgO·HCl) cement from the grinding stones (25%). While this sludge is not toxic, its incompatibility with the stoneware matrix renders its reuse in the ceramic cycle impossible and necessitates its disposal in controlled landfills as specified by Italian legislation. Annual sludge production in Italy comes to 50×10^3 tonnes (19, 20). The typical porcelain tile polishing sludge used in this study was supplied by a tile manufacturer (Ceramiche Concorde).

Coal fly ash: most conventional thermal power plants burn fossil fuel in the form of anthracite or lignite which leaves an ash residue after combustion. Fly ash (finer particles) is the material carried along with the flue gases until recovered by filtering. This by-product constitutes 80% of the total residue from electric power plants, the remaining 20% being known as bottom ash. On average, the combustion of 1 kg of coal generates 0.15 kg of ash, including the unburned carbon particles (6-24 g) (21). The chemical analysis reveals a high C content, the absence of heavy and toxic metals and large proportions

TABLA 1/TABLE 1
Análisis químico elemental (% en peso de óxidos) de las materias primas en seco
Chemical composition (wt% oxide) of the dry materials used

%	Pasta base del ladrillo <i>Original brick body</i>	Lodo de pulido <i>Polishing sludge</i>	Ceniza de carbón <i>Coal ash</i>	Polvo de acería <i>Steel ash</i>	Ceniza de incineradora <i>Incinerator grate ash</i>
SiO ₂	50.8	63.18	16.17	3.84	44.5
Al ₂ O ₃	13.1	15.32	7.14	2.14	9.93
CaO	10.3	2.34	24.71	8.84	20.65
MgO	2.77	6.54	2.35	3.18	2.18
Na ₂ O	0.96	2.39	0.9	1.36	3.1
K ₂ O	2.22	1.53	0.94	0.76	1.2
Fe ₂ O ₃	4.19	0.71	3.76	46.25	6.33
ZnO	0.1	0.2	0.2	13.44	0.32
TiO ₂	0.56	0.59	0.31	0.08	0.33
MnO	<0.001	<0.001	<0.001	3.11	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	0.61	0.04
PbO	<0.001	<0.001	<0.001	14.69	0.006
NiO	<0.001	<0.001	<0.001	0.12	<0.001
CuO	<0.001	<0.001	<0.001	0.49	0.02
CdO	<0.001	<0.001	<0.001	0.07	<0.001
SnO ₂	<0.001	<0.001	<0.001	0.12	0.034
BaO	0.12	0.2	0.15	0.11	0.17
P ₂ O ₅	/	/	<0.001	/	4.9
ZrO ₂	<0.001	1.92	/	/	0.3
L.O.I. (1.000 °C)	14.7	5.74	43.3	0.74	7.1
Total	99.82	100.26	99.93	99.95	101.12
C	/	1.27	39.86	/	4.3
S	/	/	3.88	/	2.7

* El dato < 0.001 indica el límite de la sensibilidad instrumental

*The datum < 0.001 indicates the limit of instrumental sensitivity

de carbón sin quemar (6-24 g) (21). Si se mira el análisis químico parece evidente que el elevado porcentaje de C, la ausencia de metales tóxicos y pesados y la elevada cantidad de CaO procede del proceso de purificación de gases. Un bajo contenido en SiO₂ y Al₂O₃, así como un elevado porcentaje de CaO sugiere una modesta adición de esta clase de residuo en la pasta de ladrillo, mientras que un calor de combustión elevado que proceda del C residual justifica el uso de una menor proporción de este residuo. El análisis mineralógico muestra la presencia de carbón, cuarzo, alúmina, gehlenita, calcita, anhidrita, magnetita, maghemita y hematita junto con una fase residual de tipo amorfo.

La ceniza de carbón utilizada en esta investigación ha sido de la Planta Térmica de Rete 2 (Reggio Emilia).

Ceniza volante de fundiciones de acero: el sector metalúrgico italiano es muy importante, con una producción de acero de unas 27x10⁶ t en el año 2003 (22). La principal producción es la de menas de hierro (altos hornos) y de chatarra de acero (hornos de arco eléctrico). El ciclo eléctrico da lugar a emisiones de CO, CO₂ y polvo muy fino de filtros (6,5-21 kg de polvo a partir de 1 t de metal fundido) (23). El residuo tiene un amplio intervalo de composiciones dependiendo de la carga metálica y del tipo de acero. El acero al carbón da lugar principalmente a polvos enriquecidos en Fe, Zn, Pb y Mn, estando constituidos, los de acero inoxidable, por Fe, Cr y Ni. Actualmente hay cuatro tipos de procesos para la recuperación y el tratamiento de este tipo de polvo de acerías: pirometalúrgico, hidrometalúrgico, vitrificación y limpieza por centrifugación. El polvo usado en esta investigación procede de un acero al carbón que tiene un elevado contenido en óxidos de Fe, Zn y Pb junto con metales pesados. Desde el punto de vista mineralógico se han identificado las siguientes fases cristalinas: hematita, magnetita y la presencia de una fase amorfa (23).

La ceniza de acero utilizada en este trabajo es originaria de la Planta de Acero de Rubiera.

Ceniza de incineradora de RSU: la ceniza de incineración de RSU es un residuo sólido que se produce en muy elevadas cantidades (300 kg por cada 1.000 kg de RSU quemado) a partir del proceso de incineración de los Residuos Sólidos Urbanos. Esta tecnología, en países industrializados, está siendo cada vez más usada gracias a sus ventajas para la reducción de residuos, completa destrucción de toda la materia orgánica, desintoxicación de los contaminantes inorgánicos presentes en el residuo y la recuperación energética que contiene el residuo. La principal información extraída del material seco proviene de su composición química (presencia de elementos típicos que forman parte de un vidrio, materiales cerámicos y metales) y de la composición mineralógica (cuarzo, calcita, cianita, enstatita, anhidrita, gehlenita y fase amorfa

of CaO as a result of combustion gas treatment. The low SiO₂ and Al₂O₃ contents and the high percentage of CaO suggest that only moderate amounts of this kind of waste should be added to the brick body, while the high combustion temperatures due to the C would further justify the use of low percentages. According to the mineralogical analysis, this ash contained carbon, quartz, alumina, gehlenite, calcite, anhydrite, magnetite, maghemite and hematite, along with an amorphous phase.

The coal ash used in this study was obtained from coal-fired thermal plant Rete 2 (Reggio Emilia).

Steel fly ash: *Italy's sizeable steel industry had an output in 2003 of about 27x10⁶ tonnes (22), produced primarily in blast (iron ore) and electric arc (scrap metal) furnaces. The electric cycle emissions include CO, CO₂ and a fine filter powder (6.5-21 kg of powder per tonne of melted metal) (23). The composition of this waste powder ranges widely depending both on the metallic charge and the kind of steel. Carbon steel gives rise essentially to powders enriched in Fe, Zn, Pb and Mn, while stainless steel manufacture generates Fe, Cr and Ni. Four types of processes are presently used to recover and treat this steel powder: pyrometallurgy, hydrometallurgy, vitrification and centrifugal cleaning. The powder used in this study was a by-product of carbon steel with Fe, Zn and Pb oxides together with heavy metals as the chief constituents. The following mineral phases were likewise identified: hematite, magnetite and an amorphous phase (23).*

The ash used in the study was obtained from the Rubiera Steel Plant.

Municipal incinerator grate ash: *municipal incinerator grate ash is the most abundant type (300 kg per 1000 kg of burnt waste) of waste generated by the incineration process. In industrialized countries, this process is being used more and more widely use for the advantages it provides in terms of reduction of waste volume, complete destruction of all organic matter, detoxification of inorganic pollutants present in the waste and re-use of the energy contained in the waste stream. The dried material was analyzed mainly for chemical composition (presence of typical constituents of glass, ceramic materials and metals) and mineralogical phase constitution (quartz, calcite, kyanite, enstatite, anhydrite,*

debido a la presencia de vidrio en el residuo municipal original).

La ceniza utilizada en esta investigación procede de la planta municipal AGAC.

2.2. Preparación del residuo

Debido a la diferente procedencia y tipos de residuos implicados en esta investigación, en algunos casos ha sido necesario un tratamiento previo de los mismos, tal y como se menciona a continuación:

Lodos de pulido: estos lodos contienen cerca del 20% de humedad intrínseca a la propia operación del pulido que se realiza en húmedo. Para este experimento, las muestras fueron secadas en horno a 110 °C durante 24 horas, molidas y tamizadas a 2 mm.

Ceniza volante de carbón: no se ha aplicado ningún tratamiento previo gracias a su pequeño tamaño de grano y su elevada homogeneidad.

Ceniza volante de acero: debido al tamaño de partícula, altamente inhomogéneo de esta ceniza, de la que se dispone en forma seca, ha sido necesario tamizarla a 2 mm.

Ceniza de incineradora de RSU: tal y como se recibe, se trata de un material de apariencia heterogénea y húmeda con un tamaño variable de grano incluyendo pequeños granos de vidrio, materiales cerámicos y metales. Después del secado a 110 °C durante 24 horas y un proceso de molienda la ceniza se ha tamizado a 2 mm.

2.3. Preparación de las muestras

La planta de ladrillos de UNIECO tiene un proceso automático para producir ladrillos cara vista y una línea paralela donde se producen piezas especiales. La diferencia entre ambas líneas de producción estriba en dos procesos de moldeado diferentes: uno, de extrusión, para ladrillos de construcción estándar y otro, de moldeado manual, para ladrillos especiales. Las muestras usadas en este trabajo han sido obtenidas usando la línea de piezas especiales, con la adición de diferentes proporciones de residuos.

Todos los residuos han sido añadidos a la pasta en proporciones entre el 2,5 y el 20%, llegando, en el caso del residuo de lodo de pulido, a adiciones del 30 %. Para cada tipo de residuo se han preparado 60 kg de ladrillos que dieron lugar a la producción de unos 15 ladrillos de dimensiones estándar, preparándose la misma cantidad con el ladrillo base de referencia para comparación de resultados. Durante la preparación del ladrillo ha sido necesario modificar el contenido de agua en función del residuo añadido, y para mantener constante la plasticidad de la pasta.

gehlenite and amorphous phase due to the presence of glass in the original municipal waste).

The grate ash used in this study was obtained from a municipal incinerator plant (AGAC).

2.2. Waste preparation

The differences in the characteristics of the waste used in this investigation necessitated specific pre-treatment in certain cases.

Polishing sludge: *the water content in the sludge was found to be about 20 wt% because the tile is wet-polished. Before addition to the clay, the samples were oven-dried at 110 °C for 24 hours, ground and sieved to 2 mm.*

Coal fly ash: *the fine and homogeneous grain size of this powder precluded the need for any pre-treatment.*

Steel fly ash: *although dried, the particles of this ash ranged widely in size, necessitating sieving to 2 mm.*

Municipal incinerator grate ash: *the material was received in the form of a heterogeneous and humid solid with a variable grain size and including pieces of glass, ceramic and metals. After drying at 110 °C for 24 hours and grinding, the ash was sieved to 2 mm.*

2.3. Sample preparation

The UNIECO brick plant has an automatic process for the manufacture of facing brick and a parallel line where special pieces are produced. The difference between the two lines resides in the forming process: standard brick are extruded whereas the special product is moulded manually. The samples used in the present study were made on the special piece stream, in which different percentages of waste were added to the brick body.

With the exception of polishing sludge, which was added in proportions of up to 30%, 2.5 to 20 wt% of each type of waste was used. A total of 60 kg of the clay mix with additives was prepared for each by-product, sufficient to produce 15 bricks of standard dimensions; 60 kg of the standard mix were also prepared as a control. The water content in the clay mix had to be varied during preparation depending on the nature of the waste, to ensure constant plasticity.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la pasta original para la fabricación del ladrillo la propiedad más importante que debe tenerse en cuenta es la plasticidad, en concreto la cantidad de agua que debe añadirse para que esta propiedad mantenga sus valores óptimos. La Figura 1 muestra que la mayor cantidad de agua añadida depende de la introducción de ceniza volante de carbón en la pasta original, apareciendo una disminución de la adición de agua cuando se añade ceniza de la incineración de RSU y lodos de pulido, mientras que con la adición de ceniza de la fundición de acero los valores de adición de agua son excepcionalmente bajos.

El ladrillo en crudo después del secado es compatible -en cuanto a dimensiones- con respecto al patrón, no siendo los cambios dimensionales mayores de 1 mm.

En el caso de los ladrillos cocidos hay cuatro parámetros muy importantes a tener en cuenta: la pérdida de peso después de la cocción, la densidad aparente, la absorción de agua y los defectos en la superficie del ladrillo.

1. En lo que respecta a la pérdida de peso, se ha observado que las muestras producidas a partir del lodo de pulido, cenizas municipales y cenizas de la producción de acero, tienen pérdidas menores que la pasta de ladrillo sin adiciones (Figura 2). Este resultado es probablemente debido a la disminución de la cantidad de arcilla en la pasta, que es sustituida en la pasta por materiales con baja o nula reactividad. Por el contrario, en las muestras que contienen ceniza de carbón el porcentaje de pérdida de peso aumenta debido a la mayor cantidad de carbón presente en la ceniza que se elimina como CO_2 .

2. La densidad aparente de los ladrillos cocidos no cambia significativamente (Figura 3) cuando se añaden hasta el 20% de los residuos, en el caso de la ceniza de incine-

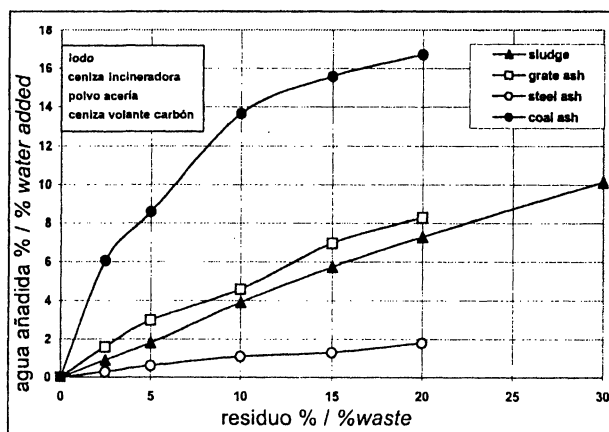


Figura 1.- Adición de agua necesaria para mantener los valores de plasticidad estándar.

Figure 1.- Amount of water needed to maintain the standard plasticity value.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The most significant result affecting the clay mix was the plasticity measurement, in particular the amount of excess water added to maintain an optimum value. As Figure 1 shows, the addition calling for the largest amount of water added was coal fly ash, followed by the municipal waste ash and the polishing sludge; particularly small amounts of excess water were needed where steel fly ash was the addition used.

After drying, all types of waste-containing green brick were found to be standard-compliant as regards dimensions (which were observed to vary by no more than 1 mm).

The four chief parameters for evaluating fired brick are: loss in weight after firing, apparent density, water absorption and surface flaws.

1. The samples made with polishing sludge and municipal and steel ash showed lower weight losses than the bricks made from the addition-free mix (Figure 2), a result that may be attributed to the decrease in the amount of clay and its replacement by materials with low or nil reactivity. By contrast, the percentage weight loss was observed to be much higher in the coal ash-containing samples due to the high carbon content in the ash, which is eliminated as CO_2 .

2. No significant change was found in the apparent density of the fired bricks (Figure 3) containing up to 20 wt% of municipal ash or polishing sludge, whilst density was

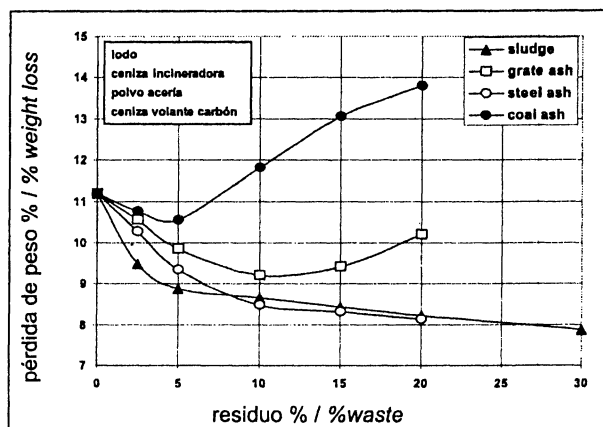


Figura 2.- Pérdida de peso después de la cocción para diferentes tipologías de residuos.

Figure 2.- Weight loss after firing for the different types of waste.

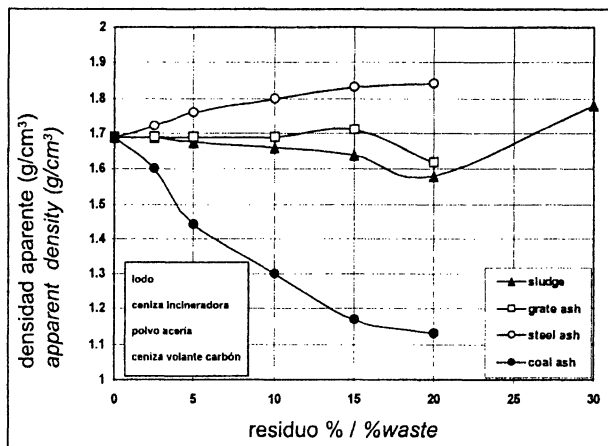


Figura 3.- Densidad aparente de los ladrillos conteniendo residuos.

Figure 3.- Apparent density of waste-containing bricks.

ración o de los lodos de pulido, mientras que aumenta ligeramente cuando la ceniza es de fundición de acero, debido al elevado peso específico de este residuo. El elevado contenido en carbón y la consecuente pérdida de peso después de la cocción con el aumento de la porosidad, da lugar a que la densidad disminuya significativamente en las muestras con adiciones de ceniza de carbón.

3. La absorción de agua está estrictamente relacionada con la morfología y, en particular, es proporcional a la porosidad del ladrillo. La porosidad afecta a varias propiedades, tales como la capacidad de aislamiento acústico y térmico, resistencia a la helada, permeabilidad y es inversamente proporcional a la densidad. Una medida cualitativa de la porosidad se obtiene determinando la absorción de agua con la Norma ISO 8942/3, párrafo 14 de la Norma. En la Figura 4 puede verse que el porcentaje de absorción de agua (WA%) aumenta gradualmente hasta un 20% peso de adición de lodo de pulido, después de incrementar dicha adición se produce un descenso evidente de dicha propiedad. Este comportamiento es debido al debilitamiento del esqueleto de los ladrillos que, con adiciones del 30% de lodo, pierden alrededor de 1/3 de la pasta del ladrillo original. Con el 26-27% en peso de adición de este residuo la absorción de agua se mantiene en los valores de los ladrillos de referencia. Además, con la adición de ceniza de fundición la WA% aumenta ligeramente hasta una adición del 15% peso y disminuye cuando la adición está cerca del 20%. También, en este caso, la razón de este comportamiento está en el debilitamiento de la estructura del ladrillo. Los ladrillos, con la adición de ceniza de carbón, presentan los peores resultados, con un aumento de la absorción de agua y la porosidad debido a la reacción de desgasificación durante el proceso de cocción. La introducción de ceniza de la incineración de RSU en la pasta lleva el valor de WA% al 25%, con la adición de un 20% de residuo frente al 15% que tiene lugar en el ladrillo de referencia. Este resultado

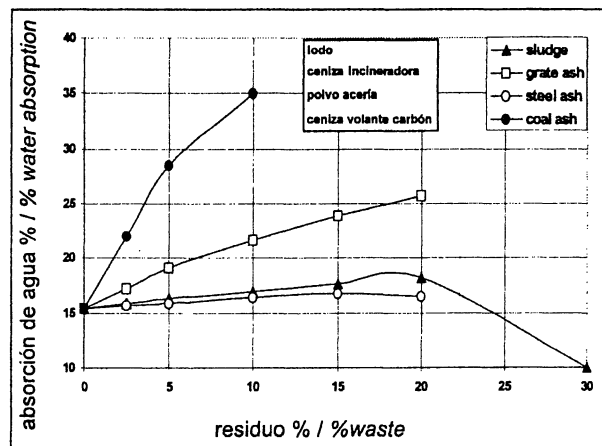


Figura 4.- Absorción de agua de los ladrillos conteniendo residuos.

Figure 4.- Water absorption in waste-containing bricks.

observed to increase slightly when steel ash was added to the mix, because of the high specific weight of this residue. The high carbon content and concomitant weight loss after firing, along with greater porosity, occasioned a significant decline in density in the coal ash-containing samples.

3. Water absorption, which is related directly to morphology, is proportional to brick porosity. Porosity affects several properties, such as thermal and acoustic insulation capacity, frost resistance and permeability and is inversely proportional to density. A qualitative measure of porosity can be obtained by determining water absorption as specified in standard ISO 8942/3, paragraph 14. Figure 4 shows that WA% in the polishing sludge-based product increases gradually up to 20 wt%, and then clearly declines. This behaviour may be attributed to the weakening of the brick skeleton stemming from the loss of about 1/3 of the original clay when 30 wt% of sludge is added. The water absorption recorded for materials containing 26-27 wt% of additive was the same as the values observed for standard bricks. WA% rose slightly when up to 15 wt% steel ash was added, declining as the proportion neared 20 wt%. Here also, the reason is to be sought in the weakening of the brick structure. The bricks containing coal ash showed the lowest performance in this regard, with substantial rises in water absorption and porosity due to the degasification reaction taking place during firing. The inclusion of municipal grate ash in the clay mix raised the WA% value to 25% for a 20 wt% addition, compared to 15% in

se relaciona con el aumento de porosidad debido a la desgasificación de los componentes orgánicos presentes en el polvo de incineración de RSU.

4. Todos los residuos introducidos en la pasta modifican significativamente el aspecto superficial de los ladrillos (Tabla 2). En particular, se ha observado una tendencia al aumento de las sales de migración hacia la superficie (eflorescencia) con la formación manchas blancas, aumentando ligeramente con la adición del lodo de pulido y de ceniza de fundición, y siendo evidente en el caso de la adición de ceniza de incineradora y ceniza de carbón debido al elevado contenido en sales solubles de estos residuos. En los ladrillos que se obtienen con adición de ceniza de fundición se observa algo de descamado de las piezas debido a una disminución notable de la fase plástica de la pasta, mientras que en ladrillos realizados con la ceniza de incineradora son menos regulares en su forma y pueden presentar pequeños puntos alrededor de los huecos o poros superficiales. Probablemente este defecto está relacionado con la heterogeneidad del residuo, con la consiguiente dificultad en la distribución uniforme del componente orgánico residual presente en la pasta procedente de estas materias primas secundarias. Además, para los ladrillos que contienen ceniza de carbón hay una alta tendencia a la variación del tamaño, también con bajas adiciones (10%), y la presencia de partículas de cal (polvos) relacionados con un elevado porcentaje de CaO en el residuo. En general, las muestras que contienen lodos de pulido han sido las que han dado lugar a mejores resulta-

the standard. This result can be explained by the increase in porosity due to the degasification of the organic material present in the municipal waste.

4. All the types of waste incorporated in the clay mix significantly modified the surface appearance of the facing brick studied (Table 2). In particular, a higher rate of efflorescence (salt migration to the surface), with the formation of white spots, was observed in the addition-bearing products. The increase was slight in the case of polishing sludge and steel ash and much more visible for municipal and coal ash because of their high soluble salt content. Shelling was observed in the bricks containing steel ash, attributed to the substantial drop in the plastic phase of the clay mix, while the product made with municipal ash was irregularly shaped with some small spots around the hole. This flaw is very likely due to the heterogeneity of the waste, and the accompanying difficulty of uniformly distributing the residual organic component present in these materials in the mix. The bricks containing coal ash, in turn, exhibited considerable variability in size, even when small percentages (10 wt%) of waste were added, and evidence of the existence of lime particles deriving from to high of CaO content in this material. Generally speaking, the polishing sludge samples yielded the best results for additive proportions of up to 20 wt%; in this case the only problem found was

TABLA 2/TABLE 2

Observaciones morfológicas de los ladrillos conteniendo residuos (se incluye la característica de un ladrillo estándar sin adiciones)

Morphological description of the waste-containing bricks produced (and a standard facing brick without additions)

	Ladrillo estándar <i>Standard brick</i>	Lodo de pulido <i>Polishing sludge</i>	Ceniza de carbón <i>Coal ash</i>	Polvo de acería <i>Steel ash</i>	Ceniza de incineradora <i>Incinerator grate ash</i>
Color/ <i>Colour</i>	Rojo/ <i>Red</i>	Rojo/Amarillo oscuro <i>Red /Dark yellow</i>	Amarillo oscuro/Gris <i>Dark yellow/Grey</i>	Rojo/ <i>Red</i>	Rojo brillante <i>Bright red</i>
Escamado <i>Shelling</i>	Ausente <i>Absent</i>	Ausente/ <i>Absent</i>	Ausente/ <i>Absent</i>	Raro <i>Rare</i>	Raro/ <i>Rare</i>
Partículas de arcilla <i>Lime particles</i>	Raro/ <i>Rare</i>	Ausente/ <i>Absent</i>	Raro/ <i>Rare</i>	Raro <i>Rare</i>	Raro/ <i>Rare</i>
Tolerancia de dimensiones <i>Size tolerance</i>	Bueno <i>Good</i>	Bueno <i>Good ≤ 20 wt%</i>	Satisfactorio <i>Satisfactory ≤ 5 wt%</i>	Bueno <i>Good</i>	Bueno/Satisfactorio <i>Good/Satisfactory</i>
Craqueado <i>Loss of shape</i>	Ausente <i>Absent</i>	Ausente/ <i>Absent</i>	Ausente/ <i>Absent</i>	Ausente <i>Absent</i>	Elevado/ <i>High</i>
Eflorescencias <i>Efflorescence</i>	Ausente/raro <i>Absent /rare</i>	Ligero/ <i>Light</i>	Presente/ <i>Present</i>	Ligero <i>Light</i>	Presente/ <i>Present</i>

dos con adiciones por encima del 20%; para estos materiales, el único problema, es la dificultad en mantener la forma para adiciones superiores al 30%, fenómeno que es debido al debilitamiento del esqueleto del ladrillo relacionado con la disminución de la arcilla y el aumento de la fusibilidad de la pasta.

5. CONCLUSIONES

Se ha demostrado la posibilidad de obtener ladrillos por la adición de algunos residuos inorgánicos a una composición de un ladrillo tradicional. La ceniza volante de central térmica de carbón ha resultado ser la menos indicada para esta aplicación, actuando negativamente sobre la porosidad y la absorción de agua en el ladrillo cocido, de manera que se necesita, además, una mayor cantidad de agua para moldear la pasta, dando lugar a un alto brillo en el ladrillo en crudo. Por el contrario, se obtienen ladrillos de buenas características cuando se añade lodo de pulido hasta una proporción del 20% en peso. Con la adición de ceniza de acería se obtienen propiedades intermedias. Respecto al uso de cenizas de incineradora de RSU, la presencia de defectos superficiales es un problema estético en el caso de ladrillos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a UNIECO y, en particular, al Dr. Maranci por su especial participación en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) L. Barbieri, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincón and M. Romero: *Vitrification of fly ash from thermal power stations*. Glass Technol, Vol. 38, n°5 (1997), pp. 165-170.
- (2) L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincón and M. Romero: *Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash*. Fuel, Vol. 8 (1999), pp. 271-276.
- (3) L. Barbieri, A. Corradi and I. Lancellotti: *Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 20, n°10 (2000), pp. 1.637-1.643.
- (4) L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, G. Scarinci and S. Hreglich: *Controlled crystallisation of glasses coming from incinerator solid residues*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol, Vol. 73, n° C (1) (2000), pp. 383-386.
- (5) L. Barbieri, A. M. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli, J. Ma. Rincón and M. Romero: *Crystallization of (Na₂O-MgO)-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glassy systems formulated from waste products*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, n°10 (2000), pp. 2.515-2.520.
- (6) L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, G. C. Pellacani, J. Ma. Rincón and M. Romero: *Nucleation and crystallization of new glasses from fly ash originating from thermal power plants*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 84, n°8 (2001), pp. 1851-1858.
- (7) F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti and T. Manfredini: *The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body*. J. Mater. Sci. Vol. 36 (2001), pp. 4.869-4.873.
- (8) L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, A. P. Novaes de Oliveira and O. E. Alarcon: *Nucleation and crystal growth of a MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass with added steel fly ash*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 85, n°3 (2002), pp. 670-674.
- (9) F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti and T. Manfredini: *Utilisation of municipal incinerator grate slag for porcelainized stoneware tiles manufacturing*. J. Europ. Ceram Soc. Vol. 22, n° 9-10 (2002), pp. 1.457-1.462.
- (10) L. Barbieri, A. Corradi and I. Lancellotti: *Thermal and chemical behaviour of different glasses containing steel fly ash and their transformation into glass-ceramics*. J. Europ. Ceram. Soc. Vol. 22, n°11 (2002), pp.1.759-1.765.
- (11) L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti and T. Manfredini: *Use of municipal bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics*. Waste Management, Vol. 22, n° 8 (2002), pp. 859-863.
- (12) L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, G. C. Pellacani and A.R. Boccaccini: *Sintering and crystallization behaviour of glass frits made from silicate wastes*. Glass Technol, Vol. 44, n°5 (2003), pp.184-190.

the difficulty in maintaining the shape when 30 wt% waste product was added, a development attributable to the weakening of the brick skeleton as a result of the lower proportion of clay minerals and increased fusibility.

4. CONCLUSIONS

This study shows that viable bricks can be manufactured with a combination of different percentages of inorganic wastes and traditional clay mix. Coal fly ash was found to be the least suitable waste for this purpose, for its adverse effect on fired brick porosity and water absorption, need for large amounts of water in the clay mix and production of a very brittle green brick. Polishing sludge-containing brick (up to 20 wt%) proved to perform best in all the tests conducted, followed by the product including steel fly ash in its composition. The surface flaws in the brick made with municipal incinerator grate ash, in turn, would pose difficulties should this product be intended for use as a facing brick.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank UNIECO and in particular Dott. Maranci for the support lent in the experimental part of this study.

- (13) F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti: *New marketable products from inorganic residues*. *Am. Ceram. Bull*, Vol. 83, n°3 (2004), pp. 9.401-9.408.
- (14) Final Technical Report of the ICCI Project Number: 95-1/3.1A-14: *Brick manufacture with fly ash from Illinois coals*. 09/01/95-08/31/96.
- (15) R. V. S. Florencio, et al.: *Fabbricazione di laterizi da materie prime argillose e da polvere di acciaieria elettrica*. *L'industria del Laterizio*, Vol. 81.(2003), pp.155-161.
- (16) M. Andreson, A. Biggs and C. Winters: *The use of two blended water industry by-products wastes as a "composite" substitute for traditional raw materials used in clay brick manufacture*. In *Recycling and Reuse of Waste Materials*, Dundee, 2003.
- (17) A. Acosta, I. Iglesias et al: *Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks for use in building bricks manufacturing*. *Waste Management*, Vol. 22 (2002), pp. 887-891.
- (18) M. Dondi, G. Guarini et al: *Orimulsion fly ash in clay bricks-part 3: chemical stability of ash-bearing products*. *J. Europ. Ceram. Soc.* Vol. 22 (2002), pp. 1.749-1.758.
- (19) F. Andreola, C. Leonelli, C. Siligardi, A. Corradi: *Microwave technology applied to the recycling of the fine stoneware tiles polishing sludges compared to conventional firing*. *Tile & Brick*, Vol. 16, n° 1(2000), pp. 6-11.
- (20) F. Andreola, L. Barbieri: *Problematiche e prospettive di recupero ed utilizzo dei fanghi di levigatura del gres porcellanato*. *Cer. Inf*, Vol. 404, n° 3 (2001), pp. 158-162.
- (21) M. Puccio: *Le ceneri di carbone*. Ed by ITEC, Milano, 1983.
- (22) Statistical Report of Italian Steel Association, Italy (2004).
- (23) D. Mirabile, R. A. Caporusso and K. Carbone: *Produzione dell'acciaio ed impatto ambientale*. *La Chimica e l'Industria*, Vol. 82, n° 5 (2000), pp. 557-562.

* * *