

F. Andreola*, L. Barbieri*, I. Lancellotti*, L.M. Schabbach*, E. Karamanova**,
A. Karamanov**

*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, Italia

**Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria

Building ceramic products obtained from refractory clay and post-treated MSW bottom ash

The production of building materials is still based mainly on the traditional system clay-quartz-feldspar. More scientific studies are related to the substitution of conventional raw materials by other natural resources or industrial waste. In this work it has developed a research to realize innovative ceramics for floor/wall covering without traditional components as fluxing and inert agents, using an end of waste (EOW) derived from a pre-treated municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ashes (PTBA). Batches containing 60 wt % of PTBA (using two particle size fractions) and 40 wt% of refractory clay were prepared. All raw materials were dry milled and sieved below 75 μm . The thermal and sintering behaviours were evaluated by TGA/DTA and non-contact dilatometric techniques. The sintering degree at different temperatures was evaluated by the measure of linear shrinkage, water absorption and density by gas-pycnometry. The crystallinity at different temperatures and microstructure of the obtained samples were evaluated by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. The results highlighted that the new ceramics sintered within 1190-1240°C range and showed low water absorption and high crystallinity with anorthite as main crystalline phase. The mechanical features measured are comparable to commercial ceramic products (flexural strength > 35 MPa).

INTRODUCTION

In 2008 about 32.5 millions tons of municipal solid waste (MSW) have been produced in Italy. Great amounts (44.9%) have been landfilled without pre-treatment, while only

Materiali ceramici per edilizia ottenuti a partire da argille e scorie da inceneritore bonificate

La produzione di materiali da costruzione si basa ancora prevalentemente sul sistema tradizionale argilla quarzo-feldspato. Molti studi scientifici riportano la fattibilità di sostituire materie prime tradizionali con altre risorse naturali o anche rifiuti industriali. In questo lavoro è stata sviluppata una ricerca per realizzare ceramiche innovative per pavimento / rivestimento senza la presenza di componenti tradizionali come agenti fondenti e inerti, utilizzando un rifiuto che ha cessato di essere tale (end of waste) ovvero scorie bonificate derivate da inceneritore per rifiuti solidi urbani (PTBA). Sono state preparate miscele contenenti 60% in peso di PTBA (a due frazioni granulometriche) e 40% in peso di argilla refrattaria (caolino). Tutte le materie prime sono state macinate a secco e setacciate sotto i 75 μm . Gli studi del comportamento termico e della sinterizzazione sono stati valutati mediante TGA/DTA e tecniche dilatometriche di non-contatto. Il grado di sinterizzazione a diverse temperature è stato studiato mediante misure di ritiro lineare, assorbimento di acqua e densità con picnometria ad Elio. Inoltre è stata eseguita l'analisi mineralogica dei materiali e dei prodotti dopo cottura. I risultati hanno confermato che i nuovi prodotti ceramici sviluppano un basso assorbimento d'acqua, un intervallo di sinterizzazione tra 1190-1240°C ed alta cristallinità con anortite come fase cristallina principale. Le caratteristiche meccaniche misurate risultano paragonabili a prodotti commerciali ceramici (resistenza alla flessione > 35 MPa).

INTRODUZIONE

In Italia vengono prodotti 32,5 milioni di tonnellate di residui solidi urbani (RSU) secondo dati del 2008. Ancora la maggior parte viene smaltita in discarica (44,9%)

the 10.9% of MSW have been incinerated¹. Landfill disposal needs a lot of space and countries as Italy which has a high population density in small areas demonstrates an adverse environmental effect in long-term. On the other hand, incineration process produces huge amounts of residues, for example per 1,000 kg of MSW burning, resulted around 300 kg of bottom ash and 30 kg of fly ash². According to this data, in Italy, the annual production of MSWI bottom ash could be estimated in about 797,000 tons, a significant amount of which is landfilled (about 49.2%)³. Although bottom ash is mainly classified as not-hazardous waste according to the European Waste Catalogue (19 01 01) it requires a high costs for its disposal. Therefore, the development of recovery of incineration bottom ash in building materials is strongly promoted.

In addition, last years in Italy some companies has become active and specialized in post-treatment technology of bottom ashes. The objective is to minimize the waste production by transforming it in alternative raw materials. The processing starts from a complex physical/mechanical treatment (selection, ageing, sieving and washing) of incineration bottom ashes. After that, an inert material with silica-based matrix, rich in iron, calcium and aluminium oxides is obtained. This material can be successfully applied mainly as raw material in cement, substituting virgin extracted raw materials or in the ceramic sector.⁴⁻⁶

Ceramic bodies, such as tiles, are heterogeneous materials, consisting mainly of natural raw materials mixtures with a wide range in composition. For this reason, such bodies could tolerate different types of residues, even in high percentages. The relatively high firing temperatures normally adopted (> 1000°C) in the tiles production should promote effective incorporation of wastes into ceramic matrix. Moreover, strongly reactive heavy metals and transition metals, often contained in post treated bottom ash (PTBA), tend to promote sintering process.

The authors have performed different researches using alternative fluxing agents characterised by a high crystallization trend; the effect obtained was the increase of the crystallinity, leading to an improvement of the mechanical properties of final ceramics products.^{7,8}

senza pre-trattamento, soltanto il 10,9% viene portata ad incinerimento¹. La discarica presenta un impatto negativo dal punto di vista ambientale, in particolare in paesi come l'Italia con poca superficie a disposizione ed elevata densità abitativa. Da'altra parte l'incenerimento è un processo che produce elevate quantità di residui dopo il trattamento (da 1000 kg di RSU inceneriti, vengono generati circa 300 kg di scorie pesanti e 30 kg di ceneri leggere². In accordo a questi dati la quantità totale di scorie pesanti derivate da inceneritore si può stimare in 797.000 tonnellate di cui una parte importante viene smaltita in discarica (circa 49,2%)³. Sebbene questa tipologia di residuo sia classificata come rifiuto non pericoloso secondo il Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER), essa richiede elevati costi per lo smaltimento. Quindi trovare una via di recupero per le scorie pesanti da inceneritore in un comparto industriale come il ceramico, dove possono essere utilizzate elevate percentuali, è fortemente promettente.

Inoltre, negli ultimi anni, in Italia sono nate alcune aziende specializzate in tecnologie per il trattamento/bonifica delle ceneri pesanti da inceneritore. L'obiettivo è di minimizzare la produzione di rifiuti, trasformandoli in materie prime alternative. Il processo consiste in un trattamento complesso di tipo fisico e meccanico (selezione, invecchiamento, vagliatura e lavaggio). Alla fine si ottiene un materiale inerte a base di silice, ricco di ferro, calcio e ossidi di alluminio. Questo materiale può essere utilizzato con successo principalmente come materia prima alternativa nel cemento, sostituendo materiali vergini da estrazione o nel settore ceramico.⁴⁻⁶ Prodotti in ceramica, come piastrelle, sono materiali eterogenei, costituiti principalmente da miscele di materie prime naturali, con una vasta gamma di composizione. Per questo motivo, tali materiali possono tollerare diversi tipi di residui, anche in larghe percentuali. Le temperature di cottura normalmente adottate nella produzione di piastrelle sono relativamente elevate (> 1000°C), e dovrebbero favorire l'incorporazione efficace dei rifiuti nella matrice ceramica. Inoltre, i metalli pesanti fortemente reattivi e i metalli di transizione, spesso contenuto nelle ceneri dopo trattamento, tendono a promuovere il processo di sinterizzazione.

In the present work the authors have focused their attention on the obtainment of new ceramics based on high amount (60 wt%) of end of waste (EOW) derived from pre-treated municipal solid waste incinerator and 40 wt% refractory clay. The sintering degree at different temperatures and soaking times was evaluated by the measure of linear shrinkage, water absorption and density by gas-pycnometry. The end products obtained were characterized in accordance of ISO rules in order to define their UNI EN ISO classification. The obtained properties are compared with those of traditional ceramic tiles.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

In this study two fractions of post-treated bottom ash was chosen. **F**: fine (0-2 mm) and **L**: coarse (2-8 mm). Mixtures were prepared with a refractory clay (kaolin ceramic grade).

Samples Preparation

Two ceramic batches, containing 60 wt% of PTBA (**F** and **L** fractions) and 40 wt% of a refractory clay (**K**) were prepared. The results of the chemical analysis (determined by inductively coupled plasma, ICP, Varian Liberty 200) of raw materials (**F**, **L**, **K**) and the calculated batches **CFK** (PTBA fine fraction/kaolin) and **CLK** (PTBA large fraction/kaolin) are reported in oxides (wt%) in Table 1.

In order to prepare suitable press-powder, the raw materials were ground and sieved below 75 μm .

Each batch composition was prepared by dry-grinding and then humidified with 6 wt% distilled water; successively the green samples were pressed at 30 MPa. Laboratory bar samples (50 x 5 x 4 mm) were sintered in an electric laboratory furnace (Nambertherm) at 10°C/min heating and 1 h soaking step in the range 1100-1240°C. Moreover, semi-industrial samples (100x50x8 mm) were uniaxial pressed at 40 MPa, then dried overnight at 110°C. The firing was conducted in an electrical kiln, using 10°C/min heating rate up to 1210 (CFK) and 1190°C (CKL) with a soaking time at the maximum temperature of 1 h. The obtained specimens were used for determining the technological properties.

Gli autori hanno effettuato alcune ricerche utilizzando diversi agenti fondenti alternativi caratterizzati da una cristallizzazione elevata, l'effetto ottenuto è stato l'aumento della cristallinità nei prodotti, portando ad un miglioramento delle proprietà meccaniche finali dei prodotti ceramici.^{7,8}

Nel presente lavoro si riportano risultati mirati all'ottenimento di nuovi materiali ceramici contenenti elevate quantità di scorie da inceneritore bonificate (60 peso%) e caolino (40 peso%). Il comportamento alla sinterizzazione è stato valutato mediante misure di ritiro lineare, assorbimento di acqua, densità e porosità aperta e chiusa. I prodotti realizzati sono stati caratterizzati seguendo le norme ISO in modo tale da poter classificarli secondo UNI EN ISO. I valori ottenuti delle proprietà misurate sono del tutto comparabili con quelli delle piastrelle commerciali attualmente sul mercato.

PARTE SPERIMENTALE (METODOLOGIA)

Materiali

*Per questo studio sono stati utilizzate le scorie da inceneritore provenienti dall'impianto di trattamento (PTBA) in due frazioni granulometriche, (**F**: fine; 0-2 mm e **L**: grossa; 2-8 mm) e una argilla refrattaria caolinica (**K**: caolino grado ceramico).*

Preparazione dei campioni

*Sono state preparate composizioni contenenti un 60 % in peso di scorie da inceneritore dopo trattamento usando le due frazioni (**F** e **L**) e un 40% in peso di caolino. In tabella 1 sono riportate le analisi chimiche dei materiali coinvolti (**F**, **L**, **K**) e delle formulazioni preparate **CFK** (PTBA frazione fine/caolino) e **CLK** (PTBA frazione grossa/caolino). I materiali sono stati macinati a secco sotto 75 μm , miscelati ed umidificati al 6% in acqua per preparare i campioni per pressatura (30 MPa). I campioni di laboratorio (50 x 5 x 4 mm) sono stati cotti in forno elettrico (Nambertherm) con un gradiente di 10°C/min e 1 h di isoterma a diverse temperature nell'intervallo di 1100-1240°C. Inoltre, campioni semi-industriali*

Samples Characterization

The sintering process of the mixtures in the temperature range of 20–1300°C was studied with a horizontal optical non contact dilatometer (Expert System Solutions, Misura HSML ODLT 1400) using heating rate of 20°C/min, while the thermal behavior using the same heating rate, was determined by differential thermal analyzer (TGA/DTA, Netzsch STA 409). The apparent, ρ_a , skeleton, ρ_s , and absolute, ρ_{as} , densities of the sintered samples were determined and the results were used to calculate total, P_V closed, P_C , and open P_O porosity. ρ_a was estimated by an Envelope Density Analyzer (GeoPyc 1360, Micromeritics) using a dry-flow medium, while ρ_s and ρ_{as} by gas (He) pycnometer (AccyPy1330, Micromeritics) before and after crashing and milling the samples below 26 μm , respectively.

(100×50×8 mm) sono stati realizzati per pressatura a 40 MPa e cotti in un forno elettrico con gradiente di 10°C/min e temperature massime di 1210°C (CFK) e 1190°C (CKL) con isoterma di 1 ora. Le piastrelline ottenute sono state utilizzate per le prove tecnologiche.

Caratterizzazione dei campioni

Il comportamento alla sinterizzazione è stato studiato con un dilatometro ottico orizzontale (Expert System Solutions, Misura HSML ODLT 1400) con un gradiente di riscaldamento di 20°C/min nell'intervallo tra 20–1300°C. Il comportamento termico delle miscele è stato valutato con analisi termica differenziale (TGA/DTA, Netzsch STA 409) nelle stesse condizioni. Sono state misurate la densità apparente (ρ_a) (Envelope Density Analyzer GeoPyc 1360, Micromeritics) e la densità reale (ρ_{as}) e di

OXIDE OSSIDO	F	L	K	CFK	CLK
SiO ₂	30.31	47.40	47.1	37.03	47.28
Al ₂ O ₃	13.33	9.95	36.1	22.44	20.41
Fe ₂ O ₃	10.82	4.38	0.75	6.79	2.93
CaO	20.75	18.80	0.40	12.61	11.44
MgO	2.83	2.91	0.27	1.81	1.85
Na ₂ O	1.94	4.53	0.59	1.40	2.95
K ₂ O	0.94	0.98	1.06	0.99	1.01
TiO ₂	1.07	0.75	0.24	0.74	0.55
B ₂ O ₃	0.30	0.56	-	0.18	0.34
MnO	0.18	0.11	-	0.11	0.07
ZnO	0.83	0.34	-	0.50	0.20
PbO	0.36	0.31	-	0.22	0.19
SO ₃	1.74	1.01	-	1.04	0.61
P ₂ O ₅	1.96	1.26	-	1.18	0.76
CuO	0.68	0.47	-	0.41	0.28
Cloride Cl	0.48	-	-	0.29	0.02
Others Altri	0.10	0.20	-	0.06	0.12
L.o.I (1100°C)	11.7	5.58	12.49	12.02	8.34
Total Totale	100.40	99.54	99.00	99.84	99.33

Tab. 1 Chemical compositions of mixture components (F, L, K) and calculated batch of CLK and CFK (oxide wt%)
Tab. 1 Analisi chimica dei materiali coinvolti (F, L, K) e delle formulazioni preparate CFK (PTBA frazione fine/caolino) e CLK (PTBA frazione grossa/caolino).

$$P_T = 100 \times \frac{\rho_{as} - \rho_a}{\rho_{as}} \quad (1)$$

$$P_C = 100 \times \frac{\rho_{as} - \rho_s}{\rho_{as}} \quad (2)$$

$$P_O = 100 \times \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_{as}} \quad (3)$$

A qualitative mineralogical study of the materials and final samples was carried out by using a conventional Bragg–Brentano powder diffractometer (X’Pert PRO, Panalytical) with Ni-filtered Cu K α in the 2 θ range 5–70°. On the semi-industrial fired samples, measurements of linear shrinkage (LS%), water absorption (WA%) according to ISO 10545-3, elastic modulus (E) and flexural strength (FS) were performed. Besides, the thermal expansion coefficient (α) for the two compositions were measured in the range 25–400°C using 5°C/min heating rate by a mechanical dilatometer (Netzsch model 402 EP).

RESULTS AND DISCUSSION

As observed in Table 1 the inert material used (PTBA) contains iron, calcium, aluminum and silicon oxides (variable in function of particle size) while kaolin clay contains silicon and aluminum oxides.

The crystalline phases identified in the kaolin are kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), quartz (SiO₂) and illite (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]. Regarding the PTBA: F fraction presented calcite (CaCO₃), quartz (SiO₂), akermanite-gehlenite (Ca₂(Mg_{0.5}Al_{0.5}(Si_{1.5}Al_{0.5}O₇), albite calcian ordered (Na,Ca) Al (Si, Al)₃O₈ and covellite (CuS) traces; while L fraction only calcite, akermanite (Ca_{1.53}Na_{0.51}) (Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si₂O₇, quartz and albite calcian ordered. The thermal characterization of the mixtures are reported in Figure 1. The DTA curves highlighted differences between CFK and CLK due to their different chemical composition. Two exothermic peaks more evident for CFK (335, 447°C), derived from the organic matter decomposition, are present. The kaolin deoxydrilation is evident with endo-effects peaks at 530°C for the two compositions which are related to linear shrinkage ($\Delta L/L_0 = 0.5\%$) determined by dilatometry.

scheletro (ρ_s) mediante picnometria ad Elio (AccyPy1330, Micromeritics). I campioni sono stati preparati ad hoc: per la densità apparente cubetti di 1x1x1 cm, per la densità reale in polvere sotto 26 μm e per la densità di scheletro campioni in dimensioni di qualche mm. Con le densità misurate sono state calcolate la porosità totale (P_T), chiusa (P_C) ed aperta (P_O) secondo le seguenti equazioni:

$$P_T = 100 \times \frac{\rho_{as} - \rho_a}{\rho_{as}} \quad (1)$$

$$P_C = 100 \times \frac{\rho_{as} - \rho_s}{\rho_{as}} \quad (2)$$

$$P_O = 100 \times \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_{as}} \quad (3)$$

L’analisi mineralogica dei materiali e dei campioni dopo cottura è stata eseguita utilizzando un diffrattometro Bragg–Brentano (X’Pert PRO, Panalytical) con Ni-filtro Cu K α nell’intervallo 2 θ 5–70°. Sui campioni semi-industriali cotti delle due composizioni sono state eseguite misure di ritiro lineare (RL%), assorbimento di acqua (AA%) in accordo con la ISO 10545-3, modulo di Young (E) e resistenza alla flessione (RF). Il coefficiente lineare dilatometrico (α) è stato determinato usando un dilatometro meccanico (Netzsch modello 402 EP) con un provino (4,5x1,5x1mm) nell’intervallo 25–400°C con 5°C/min come gradiente.

RISULTATI E COMMENTI

Dalle analisi riportate in Tabella 1 si osserva che il materiale inerte derivato dalle scorie da inceneritore (PTBA), contiene in maggiori percentuali ossidi di silicio, calcio, alluminio e ferro che variano in funzione della frazione granulometrica, evidenziando che lo stesso ha una composizione chimica dipendente dalla granulometria. Per quanto riguarda il caolino, esso contiene prevalentemente ossidi di silicio ed alluminio.

Le fasi cristalline identificate risultano nel caolino: caolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), quarzo (SiO₂) e illite (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]. Per quanto riguarda la PTBA, abbiamo differenze tra le due frazioni, la frazione fine (F) presenta calcite (CaCO₃), quarzo (SiO₂), akermanite-

The endo-therm peaks nearly 700°C are due to the CaCO₃ decomposition from the used PTBA. In the 850-950°C range a shrinkage ($\Delta L/L_0=2.5\%$) is noted from dilatometric curves (Figure 2). These variations clearly correspond to the exo-effects by the DTA curves (at 925, 950°C for CLK and CFK, respectively), which might be explained by reaction of meta-kaolinite with some oxides derive from the PTBA to form calcium alluminosilicates. The melting of crystalline phases formed in the interval 1100-1200°C is observed. However, this process is not related to a densification of the mixtures. Practically, the real sintering stars at 1200°C which is in agreement with the second endo-effects by the DTA results.

The results for the sintering behavior (linear shrinkage and water absorption) of both ceramics are summarized in Figure 3. The studied compositions are characterized by a narrow sintering range 1190-1210 °C for the CLK and 1220-1240 °C for CFK.

On the basis of the thermal and sintering study carried out on laboratory samples, semi-industrial samples (fired at appropriate temperatures, 1190 and 1210°C for CLK and CFK, respectively) were obtained^{9,10}. In order to study the sintering behavior of mixtures, linear shrinkage (LS%) and water absorption (WA%) were measured. The data reported in Table 2 allow to observe that CFK composition shows

gehlenite ($Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5}(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$, *albite calcica ordinata* ($(Na,Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$) e tracce di *covellite* (CuS); mentre la frazione grossa (L) presenta *calcite*, *akermanite* ($Ca_{1.53}Na_{0.51}(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_2O_7$), *quarzo* e *albite calcica ordinata*.

Le curve di DTA/TG per le due composizioni riportate in Figura 1 permettono di identificare le differenze di comportamento termico tra CFK e CLK derivate dalla loro diversa composizione chimica. In effetti due picchi esotermici per CFK (335, 447°C) dipendono dalla maggiore presenza di materia organica nella composizione della frazione F. L'evento endotermico a 530°C presente nelle due composizioni è da ricondurre alla deossidrilazione dell'argilla, la quale avviene con un ritiro lineare ($\Delta L/L_0= 0,5\%$) determinato per dilatometria e evidenziato nella Figura 2.

Tra gli altri eventi che si possono osservare, i picchi endotermici (~700°C) dovuti alla decomposizione del CaCO₃ presente nelle due composizioni e derivante dalla scoria utilizzata. Nell'intervallo tra 850-950°C si rileva un'altra contrazione ($\Delta L/L_0 = 2,5\%$) (Figura 2). Questa variazione è legata agli eventi esotermici dalla cristallizzazione, evidenziati nelle curve DTA (925 e 950 °C per CLK e CFK, rispettivamente). Tale contrazione potrebbe essere spiegata dalla reazione di meta-caolinite con alcuni ossidi derivanti dalla PTBA per formare

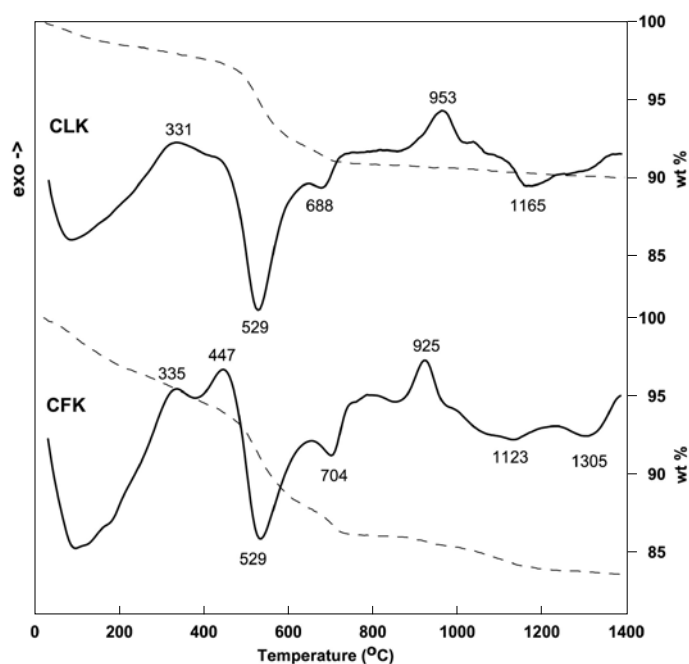


Fig. 1 DTA/TG curves of CFK and CLK compositions
Fig. 1 Curve di DTA/TG per le composizioni CFK e CLK

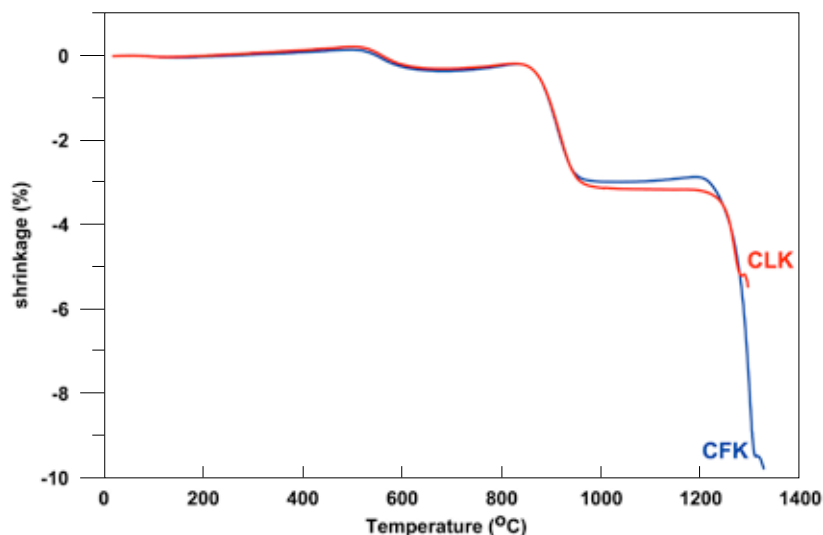


Fig 2 Dilatometric curves of CFK and CLK compositions
 Fig. 2 Curve dilatometriche per le composizioni CFK e CLK.

high values of LS% and WA% than CLK one. The first is a positive effect, the second indicates a major open porosity (data confirmed by Po calculated value). SEM analysis of the final samples are in agreement with the results obtained by pycnometry, images showed an elevated open porosity. Notwithstanding this fact, the semi-industrial specimens show interesting mechanical properties and the measured linear thermal expansion coefficients (α) are similar to those of traditional ceramic tiles. In particular, flexural strength values are higher than the rule limits (ISO 10545-4) for

alluminosilicati di calcio. A temperature più elevate, nell'intervallo 1100-1200 °C si osservano fenomeni di tipo endotermico relativi alla fusione delle fasi cristalline formate. In pratica, l'inizio della vera sinterizzazione avviene in accordo con i risultati della DTA a partire da 1200 °C in concomitanza con il secondo evento endotermico. Al fine di chiarire meglio il comportamento di sinterizzazione, i campioni sono stati trattati termicamente per 1 ora a diverse temperature nell'intervallo 1100-1250°C delle curve di greificazione (ritiro lineare e assorbimento di

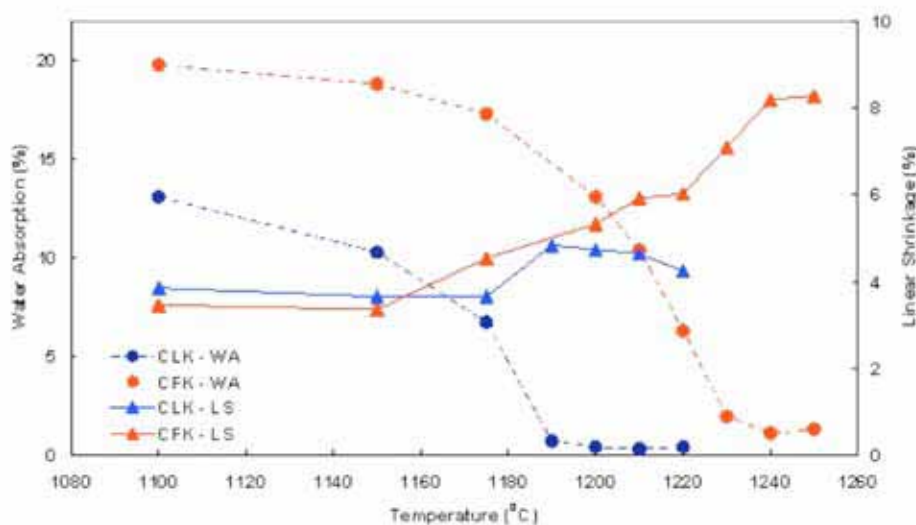


Fig. 3 Water absorption (WA%) and linear shrinkage (LS%) vs. firing temperature for CFK and CLK specimens
 Fig. 3 Curve di greificazione per CFK e CLK: assorbimento di acqua (AA%) e ritiro lineare (RL%) in funzione della temperatura

traditional pressed tiles ($FS > 35$ MPa). Probably, this peculiarity can be related to the high crystallinity of the samples that involve a lower amount of glassy residual phase with respect to commercial ones.

XRD analysis conducted on the fired samples, confirmed that gehlenite, anorthite, quartz and traces of hematite (only for CFK composition), nearly 950°C , are present. At 1200°C gehlenite and quartz melt while the amount of anorthite phase increases becoming the main crystalline phase of the products¹⁰.

CONCLUSIONS

The above results show the feasibility to use post-treated bottom ash as alternative raw material in clay-based ceramics compositions. The substitution of traditional components as fluxes and inert by this kind of residue permits to obtain building materials with technological properties looking like similar to commercial ones. According to the UNI EN ISO standards

acqua) per entrambe le composizioni sono riportate in Figura 3.

Sulla base degli studi termici (DTA e DIL) e di sinterizzazione eseguiti sui campioni di laboratorio, altri campioni semi-industriali sono stati cotti alle migliori condizioni (1190 e 1210 °C per CLK e CFK, rispettivamente)^{9,10}. Su questi campioni sono stati misurati ritiro lineare (RL%) e assorbimento di acqua (AA%). I dati riportati in Tabella 2 permettono di osservare che la composizione CFK mostra valori di RL% e di AA% più elevati rispetto alla composizione CLK. Nel primo caso (RL%) è un fattore positivo, il secondo (AA%) indica un'importante porosità aperta (dati confermati dal valore calcolato di porosità aperta (Po)). Inoltre le analisi SEM dei campioni finali sono in accordo con i risultati ottenuti mediante picnometria; le immagini hanno mostrato una elevata porosità aperta per entrambi i campioni. Nonostante ciò, i prodotti semi-industriali ottenuti mostrano interessanti proprietà meccaniche e un coefficiente di espansione termica lineare (α) simile a quelli delle tradizionali piastrelle ceramiche ($\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). In particolare, i valori della resistenza a flessione sono superiori ai limiti delle norme (ISO 10545-4) per piastrelle pressate ($RF > 35$ MPa). Probabilmente, questa caratteristica può essere correlata alla cristallinità dei campioni che comporta una minore quantità di fase vetrosa residua rispetto ai prodotti commerciali.¹⁰ L'analisi mineralogica (XRD) condotta sui campioni cotti ha evidenziato la presenza di gehlenite, anortite, quarzo e tracce di ematite (solo per la composizione CFK) a circa 950°C . A 1200°C gehlenite e quarzo sono in fase vetrosa, mentre la fase anortitica aumenta diventando la fase cristallina principale dei prodotti.

Properties Proprietà	CFK	CLK
LS (%)	6.48	4.05
WA (%)	4.71	2.56
ρ_a (g/cm ³)	2.17	2.05
ρ_s (g/cm ³)	2.78	2.49
ρ_{as} (g/cm ³)	2.94	2.82
P _O (%)	20.6	15.7
P _C (%)	5.40	11.5
P _T (%)	26.0	27.3
FS (MPa)	47.67	42.09
E (GPa)	49.17	45.12
$\alpha \cdot 10^{-6} (^\circ\text{C}^{-1})$	6.14	6.22

Tab. 2 Technological properties: linear shrinkage (LS%), water absorption (WA%), measured density, calculated porosity, flexural strength (FS), Young's modulus (E) and α (thermal expansion coefficient) for the semi-industrial fired samples CLK and CFK

Tab. 2 Proprietà tecnologiche: ritiro lineare (RL%), assorbimento di acqua (AA%), densità apparente (ρ_a), densità reale (ρ_{as}) e densità di scheletro (ρ_s), porosità totale (PT), chiusa (PC) ed aperta (PO), resistenza a flessione (RF), modulo di Young (E) e coefficiente lineare dilatometrico (α) per le due composizioni CLK e CFK.

CONCLUSIONI

I risultati sopra riportati mostrano la fattibilità di utilizzare scorie da inceneritore dopo trattamento di bonifica, come una materia prima alternativa in composizioni a base di argille ceramiche. La sostituzione dei componenti tradizionali come fondenti e inerti con questo tipo di residuo permette di ottenere materiali da costruzione con proprietà tecnologiche simili a quelli commerciali.

the obtained tile samples could be classified into Blb and Blla groups (WA% values within 2–5%) but having mechanical properties higher than those prescribed for these groups (FS > 27 and > 20 MPa, respectively). In fact the flexural strength measured are similar to the commercial high sintered materials (Bla group; FS > 35 MPa).

Finally, significant environmental benefits are attained: (a) avoided storage of bottom ash and minimization of the natural resources consumption; (b) obtainment of new ceramics with a good level of environmental safety by ceramic firing; (c) avoided pre-washing process, necessary for the utilization of PTBA for example in cement for which strong Cl– restriction is required.

Secondo le norme UNI EN ISO i prodotti ottenuti possono essere classificati in base ai valori di AA% tra 2 e 5%, nei gruppi Blb e Blla. È interessante sottolineare che questi materiali presentano proprietà meccaniche superiori a quelle prescritte per questi gruppi (RF > 27 e > 20 MPa) e invece sono simili ai materiali altamente sinterizzati (RF > 35 MPa; gruppo Bla).

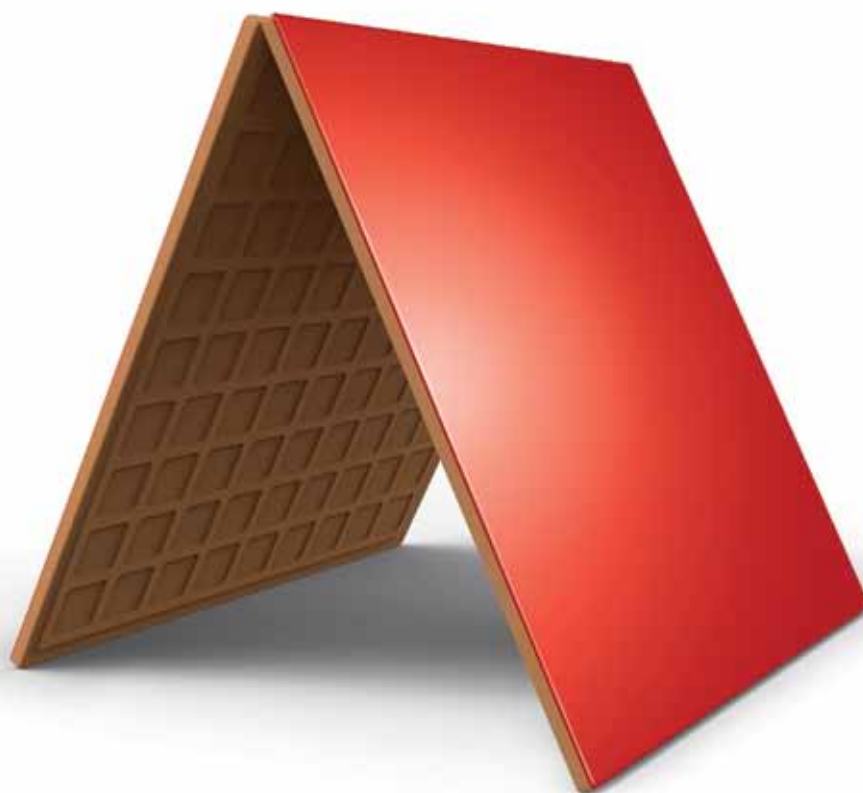
Infine, alla fattibilità di questo studio sono associabili significativi benefici ambientali: (a) evitare lo stoccaggio di scorie da inceneritore e minimizzare il consumo delle risorse naturali; (b) ottenere nuovi prodotti ceramici con un buon livello di sicurezza ambientale garantito dalle elevate temperature di cottura, (c) evitare il processo di pre-lavaggio, necessario per l'utilizzo delle scorie per esempio nei cementi per i quali è necessaria la restrizione dei cloruri.

REFERENCES / BIBLIOGRAFIA

- [1] Rapporto Rifiuti Urbani (Waste Report), Ed. ISPRA, 2009. http://www.apat.gov.it/site/it-IT/APAT/Pubblicazioni/Rapporto_Rifiuti.
- [2] L. BARBIERI, A. CORRADI, I. LANCELLOTTI “Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash”, J. Europ. Ceram. Soc., 20(10) (2000), 1637-1643.
- [3] ENEA, Italian National Agency for New Technology, Energy and the Environment, Technical report on energy from municipal waste in Italy, 2009.
- [4] M. FERRARIS, M. SALVO, A. VENTRELLA, L. BUZZI, M. VEGLIA Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production, Waste Management, 29 (2009), 1041-1047.
- [5] F. ANDREOLA, L. BARBIERI, I. LANCELLOTTI, P. POZZI Industrial wastes recycling in bricks manufacture, 1st part, Mat. de Costr. 55(280) (2005), 5-16.
- [6] E. RAMBALDI, L. ESPOSITO, F. ANDREOLA, L. BARBIERI, I. LANCELLOTTI, I. VASSURA The recycling of MSWI bottom ash in silicate based ceramic, Cer. Int. 36 (2010), 2469-2476.
- [7] E. KARAMANOVA, G. AVDEEV, A. KARAMANOV Ceramics from blast furnace slag and kaolin, J. Eur. Ceram. Soc. 31(6) (2011), 989-998.
- [8] L. BARBIERI, A. CORRADI, I. LANCELLOTTI, T. MANFREDINI Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics. Waste Management, 22(2002), 859–863.
- [9] E. KARAMANOVA, A. KARAMANOV, F. ANDREOLA, L. BARBIERI, I. LANCELLOTTI, L.M. SCHABBACH, “Sintering study of new ceramic materials based on incinerator secondary raw material and refractory clay”, 2nd Int. Conference Crete 2010, 5-8 October 2010, Chania-Crete- Greece.
- [10] F. ANDREOLA, L. BARBIERI, I. LANCELLOTTI, L. MACCARINI, E. KARAMANOVA, A. KARAMANOV “Building ceramic products based on secondary raw materials (SRM)”, *Proceedings of the 12th Conference of European Ceramic Society ECER'S XII, pp 1-4, Sthockolm, Swedem. Ed. Goller Verlag, (2011)*

free ticket on-line
www.cersaie.it/onlinebooth

ARMANDO TESTA



Grazia Piccinino for Cersaie 2012
University of Genova, Architecture Faculty

CERSAIE

BOLOGNA ■ ITALY
INTERNATIONAL EXHIBITION
OF CERAMIC TILE AND BATHROOM
FURNISHINGS

25-29 SEPTEMBER 2012

www.cersaie.it

Organized by **EDI.CER. spa**

Promoted by **CONFINDUSTRIA CERAMICA**

In collaboration with



Show Management: PROMOS srl - P.O. Box 37 - 40050 CENTERGROSS BOLOGNA (Italy) - Tel. +39.051.6646000 - Fax +39.051.862514

Press Office: EDI.CER. spa - Viale Monte Santo 40 - 41049 SASSUOLO MO (Italy) - Tel. +39.0536.804585 - Fax +39.0536.806510