

# HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

Valencia, 5 y 6 de Marzo de 2018

## Caracterización de ceniza de biomasa con metales pesados adsorbidos como adición en hormigones

M. C. Pacheco <sup>(1)</sup>, J. M. Meneses <sup>(1)</sup>, R. Maya <sup>(1)</sup> y M. L. Carmona <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> INTROMAC Instituto Tecnológico de Roca Ornamental y Materiales de Construcción, España.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/HAC2018.2018.5529>

### RESUMEN

La existencia de metales pesados en lodos de depuradora limita su valorización como fertilizante en agricultura. Una solución de bajo coste para su disminución sería la aplicación de cenizas volantes. Sin embargo, esta medida puede generar un residuo con metales pesados que precisen de un tratamiento de inmovilización. La construcción puede convertirse en una solución para el aprovechamiento de estos residuos. Primeramente, por el carácter hidráulico y puzolánico de las cenizas volantes para su uso como adición en hormigones. En segundo lugar, en relación a la eficacia de tratamientos de estabilización/solidificación de metales pesados mediante materiales de base cementícea. El objetivo principal de este estudio es caracterizar las propiedades químicas, físicas y ambientales de muestras de ceniza volante de biomasa con metales pesados adsorbidos para su uso como adición en hormigón. La caracterización química demostró que la mayor adsorción de metales pesados correspondía al Zn, Cu y Pb. La ceniza volante con metales adsorbidos presentó una reducción de la cantidad de agua necesaria para la mezcla y valores de resistencia inferiores a las muestras de ceniza volante sin presencia de metales pesados. La lixiviación demostró que los parámetros evaluados se encontraban debajo de los límites establecidos por la DIN 38414-17:2004.

**PALABRAS CLAVE:** lodos de depuradora, metales pesados, ceniza de biomasa, adsorción, hormigones.

### 1.- INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en el medio ambiente es de gran preocupación debido a su toxicidad, tendencia a la bioacumulación, amenaza a la salud y al medio ambiente [1]. Numerosos residuos pueden contener este tipo de metales, entre ellos se encuentran los lodos de depuradora de aguas residuales.

Actualmente, la existencia de metales pesados en lodos de depuradora limita su valorización como fertilizante en agricultura. Aunque existen diferentes métodos para la eliminación de metales pesados, entre todos ellos destaca el proceso de adsorción por su

comodidad, fácil manejo y diseño sencillo [2]. Los carbones activados muestran una gran capacidad de adsorción, pero su alto coste presenta un inconveniente importante para su aplicación [3]. Una solución de bajo coste para disminuir la presencia de los metales pesados en los lodos es la aplicación de cenizas volantes. Diversos estudios demuestran el uso de estas cenizas como material de adsorción económico para la eliminación de metales pesados [4]. Sin embargo esta medida puede generar un residuo con una cantidad de metales pesados que precisen de un tratamiento para la inmovilización de los metales.

La construcción puede convertirse en un sector con potencial de aprovechamiento de estos residuos por dos motivos. Primeramente, por el carácter hidráulico y puzolánico que presentan las cenizas volantes para su uso como adición en hormigones. En segundo lugar, por las evidencias que existen en relación a la eficacia de tratamientos de estabilización/solidificación de metales pesado mediante materiales de base cementicea.

La actividad puzolánica de algunas cenizas volantes de carbón es una de las principales razones para su empleo en hormigón. Estas cenizas son capaces de reaccionar con el hidróxido cálcico ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) liberado en la reacción del cemento portland originando productos sólidos, insolubles y dotados de resistencia [5]. En el caso de las cenizas volantes procedentes de biomasa, algunas investigaciones han demostrado la existencia de esta actividad para este tipo de ceniza. Así, [6] ha determinado un índice de actividad del 73% y 80% para los dos tipos de cenizas de biomasa evaluadas en su investigación. También ha recomendado para la obtención de materiales cementiceos de calidad una sustitución del cemento por cenizas volantes de biomasa inferior al 20%.

El tratamiento de inmovilización es una tecnología efectiva para la eliminación segura de los residuos que contienen metales pesados [7] El tratamiento de estos residuos con materiales de base cemento consiste en una estabilización/solidificación que convierte al residuo con metal en un residuo física y químicamente más estable y en forma monolítica o material granular que permite un mejor manejo [8, 9, 10].

El objetivo principal de este estudio es caracterizar las propiedades químicas, físicas y ambientales de muestras de ceniza volante de biomasa con metales pesados adsorbidos para su uso como adición en hormigón.

## **2.- PROGRAMA EXPERIMENTAL**

El estudio de caracterización de la ceniza volante de biomasa con metales adsorbidos se realizó en tres etapas. En la primera etapa se evaluaron propiedades microestructurales, químicas y físicas de varias muestras de ceniza tomadas a lo largo del año de una misma planta. Esta etapa permitió evaluar su homogeneidad y seleccionar las muestras de ceniza más adecuadas para su uso como adsorbente de metales. El tratamiento de los lodos con las muestras de cenizas seleccionadas y la evaluación de metales presente en los lodos antes y después de ser tratados con ceniza se realizó en una segunda etapa. Finalmente se evaluaron las propiedades microestructurales, químicas, físicas y ambientales de las muestras de ceniza empleadas en el tratamiento de los lodos. Los metales pesados se seleccionaron de acuerdo a los requisitos incluidos en el Real Decreto 506/2013 para fertilizantes de Clase A.

## **2.1.- Material**

Las muestras de ceniza se recogieron de una planta térmica de biomasa situada en Mérida, Badajoz (España) y procedían de la combustión de biomasa de origen forestal (F1 y F2) y de biomasa de origen forestal con un porcentaje variable de residuo agrícola leñosa (FAL1, FAL2, FAL3 FAL4, FAL5). Las muestras de ceniza se secaron en una estufa hasta masa constante para eliminar la humedad que pudieran tener.

## **2.2.- Tratamientos de lodos de depuradora con cenizas volantes**

Las muestras de ceniza volante F2, FAL3 y FAL5 se seleccionaron para el tratamiento de un lodo de depuradora procedente de una estación de aguas residuales situada en Lobón, Badajoz (España). Todas las muestras siguieron el mismo proceso, inmersión de un filtro en forma de bolsa con ceniza de biomasa en su interior y en proporción 1/10 en lodos durante tres horas y con agitación leve. Tras el tratamiento, se obtuvieron muestras de cenizas con una humedad alta (F2M, FAL3M, FAL5M) que se secaron hasta masa constante.

## **2.3.- Caracterización microestructural**

La superficie específica, distribución y tamaño de poro de las muestras de ceniza se midieron por con un porosímetro de mercurio AutoPore IV 9500 de Micrometrics y un picnómetro de helio de Quantachrome.

## **2.4.- Caracterización química**

### **2.4.1.- Fluorescencia de Rayos X (XRF) y plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

Los elementos mayoritarios y metales presentes en las muestras de ceniza, expresado como óxidos, se determinó con fluorescencia de rayos X mediante un espectrómetro ARL ADVANT`XP+ con un tubo de rodio y software UNIQANT.

Los metales pesados presentes en los lodos antes y después de su tratamiento con ceniza se determinaron con espectrofotómetro de plasma PerkinElmer ELAN 9000.

### **2.4.2.- Termogravimetría (TG)**

La determinación del contenido de carbón inquemado se llevó a cabo con una termobalanza Setaram Labsys Evo 1600. Se usó helio como gas de purga a una presión de 1600 mbar para evitar la oxidación y combustión del carbón no quemado y la materia orgánica que queda en las muestras.

## **2.5.- Caracterización física**

### **2.5.1- Finura**

La determinación de la finura de las muestras de ceniza por tamizado en húmedo se llevó a cabo según el método de ensayo descrito en la norma UNE-EN 451-2:1995.

### **2.5.2.- Índice de actividad y resistencia a compresión**

La determinación del índice de actividad de las muestras de cenizas se realizó según lo establecido en el apartado 5.3.2 de la norma UNE-EN-450-1:2013. Esta norma define el índice de actividad para morteros preparados con un 75% de cemento más un 25% en masa de cenizas volantes.

La resistencia a compresión se realizó según la norma UNE-EN 196-1:2005 para una sustitución del 10% de cemento en masa por ceniza volante.

### **2.5.3.- Tiempo de fraguado inicial**

La evaluación del tiempo de fraguado inicial de las cenizas se realizó tal y como se indica en el apartado 5.3.5 de la norma UNE-EN 450-1:2013. El tiempo de fraguado inicial se evalúa sobre una pasta de cemento con un 25% de cenizas volantes más un 75% del cemento de ensayo (ambos en masa).

### **2.5.4.- Agua necesaria para la mezcla**

El ensayo para determinar la cantidad de agua necesaria cuando se añaden las cenizas en un mortero se llevó a cabo según el Anexo B de la norma UNE-EN 450-1:2013.

## **2.6.- Caracterización ambiental**

Muestras de mortero obtenidas en la evaluación del índice de actividad se sometieron al ensayo de lixiviación según un procedimiento propio basado en el proyecto de norma UNE-EN 15863: 2015.

## **3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS**

### **3.1.- Caracterización microestructural**

En la **Tabla 1** se puede observar que las muestras de cenizas F2, FAL3, FAL4 y FAL5 presentan los valores de superficie específica [ $S_{Hg}$ ] más altos, entre 3,126-5,743 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La mayor o menor capacidad de adsorción de las cenizas volantes está relacionada entre otros parámetros con el valor de su superficie específica.

Después del tratamiento del lodo con las muestras de ceniza F2, FAL3 y FAL5 se observa una disminución de los parámetros medidos. Esto puede ser debido a que cuando los compuestos del lodo de depuradora, incluyendo metales, son adsorbidos en la superficie porosa de la ceniza, el diámetro de poro puede reducirse a tamaños menores que llevan a un menor volumen de poro [ $V_p$ ] y superficie específica.

En relación al comportamiento del volumen de poro en función de su tamaño, el volumen de macroporo [ $V_{macro}$ ] disminuye después del tratamiento con lodos de depuradora. Esto se debe a que normalmente los macroporos están en la superficie externa de la muestra, así pueden actuar como canales para transportar metales a la superficie inerte de la ceniza, que está compuesta por mesoporos y microporos. Sin embargo, el volumen de mesoporo [ $V_{meso}$ ] y el volumen estimado de microporos y poros cerrados no accesibles a la intrusión con

mercurio pero sí al helio  $[V_p - V_{Hg}]$  no presentan el comportamiento de los macroporos. Este comportamiento podría deberse a la propia porosidad del lodo adherido.

**Tabla 1.** Parámetros microestructurales de las muestras de ceniza

Muestra	$V_p$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{macro}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{meso}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p - V_{Hg}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{Hg}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
F1	0,873	0,805	0,0015	0,067	2,168
F2	1,238	1,141	0,0020	0,095	3,126
F2M	1,016	0,815	0,0000	0,202	1,050
FAL1	1,019	0,952	0,0027	0,063	1,906
FAL2	0,594	0,576	0,0078	0,010	1,128
FAL3	1,318	1,220	0,0010	0,097	5,209
FAL3M	0,701	0,663	0,0090	0,029	3,119
FAL4	1,364	1,297	0,0015	0,066	5,743
FAL5	0,957	0,927	0,0050	0,026	3,524
FAL5M	0,604	0,538	0,0050	0,060	2,909

### 3.2.- Caracterización química

#### 3.2.1.- Fluorescencia de Rayos X (FRX) y plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

Los elementos mayoritarios de las muestras de cenizas evaluadas se presentan en la **Tabla 2**. Se observa falta de homogeneidad en las muestras FAL1, FAL2, FAL3 FAL4, FAL5 a pesar de proceder de la misma planta y tipo de biomasa. La variabilidad del porcentaje de residuo agrícola leñosa explicaría este comportamiento.

**Tabla 2.** Análisis químico de las muestras de ceniza (\*Perdidas por calcinación)

Elemento	F2[%]	FAL1[%]	FAL2[%]	FAL3[%]	FAL4[%]	FAL5[%]
PF*	13,85	12,04	3,66	10,24	12,75	8,9
SiO <sub>2</sub>	29,50	18,00	49,05	6,24	4,80	11,80
CaO	24,44	34,01	10,99	31,37	26,84	27,81
K <sub>2</sub> O	7,71	11,00	6,20	19,27	23,04	19,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,20	3,27	9,84	1,57	1,12	3,10
MgO	5,79	3,72	1,84	2,29	1,85	2,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,86	2,86	7,64	2,31	2,28	1,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,58	2,72	1,45	2,04	2,35	3,12
Na <sub>2</sub> O	1,10	1,06	1,43	2,18	2,39	2,29
SO <sub>3</sub>	1,12	4,34	2,30	9,88	11,60	12,23

Las muestras F2M y FAL5M muestran evidencia de adsorción de Zn, Cu y Pb [Figura 1]. Además, para la muestra FAL5M esta adsorción de las cenizas se corresponde con la disminución de estos elementos en el lodo [Figura 2]. Se observa que Ni y Cr apenas son

retenidos por las muestras de ceniza después del tratamiento de los lodos y el Cd no es detectado. En general, la cantidad de los metales adsorbidos es pequeña. Este resultado puede ser debido a la poca cantidad de metales pesados presentes en los lodos seleccionados.

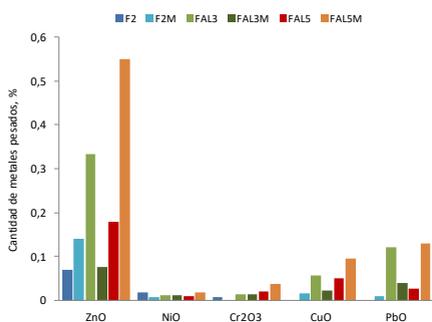


Figura. 1. Metales pesados en ceniza

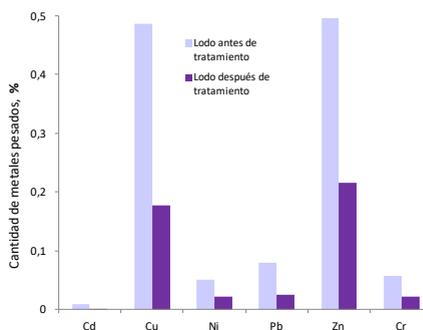


Figura. 2. Metales pesados en lodo

La muestra FAL3M no presenta evidencia de adsorción [Figura 1], aunque presenta reducción de su superficie específica [apartado 3.1.]. Este comportamiento puede deberse a que cuando el lodo es tratado, algunos metales son adsorbidos en la superficie específica de la ceniza y por tanto la cantidad de los metales aumenta. Pero pueden existir casos en que la ceniza pierda algunos compuestos por solubilización y por tanto no se aprecie la adsorción.

### 3.2.2.- Termogravimetría (TG)

Se observa en la **Tabla 3** que independientemente del origen de la biomasa las muestras de ceniza F2 y FAL3 muestran valores superiores al 10% de carbón inquemado. En este caso esta mayor cantidad de carbón puede ser la causa de la elevada superficie específica que presentan estas muestras. En el caso de las muestra FAL4 y FAL5 con superficies específicas similares sus valores de finuras bajos puede explicarlo (apartado 3.3.1).

Tabla 3. Cantidad de carbón inquemado

Muestra	F1	F2	F2M	FAL1	FAL2	FAL3	FAL3M	FAL4	FAL5
Carbón [%]	4,97	10,1	6,2	4,7	2,7	11,1	2,44	3,0	3,48

Las muestras con metales adsorbidos muestran menores valores de carbón posiblemente debido a la dilución del contenido de carbón a causa de la masa de lodo adherida a la ceniza.

### 3.3.- Caracterización física

#### 3.3.1.- Finura

En general, la finura de las muestras de ceniza presentan valores elevados [Tabla 4]. La norma UNE-EN 450-1:2013 prescribe a las cenizas volantes procedentes de la combustión

del carbón para su uso en hormigón una finura máxima del 40% y 12% en función de su categoría. Los valores de finura altos indican una menor cantidad de finos.

**Tabla 4.** Finura de las muestras de ceniza

Muestra	F2	F2M	FAL1	FAL2	FAL3	FAL3M	FAL4	FAL5	FAL5M
Finura[%]	42,0	50,0	59,8	86,6	20,0	19,9	27,9	30,0	49,9

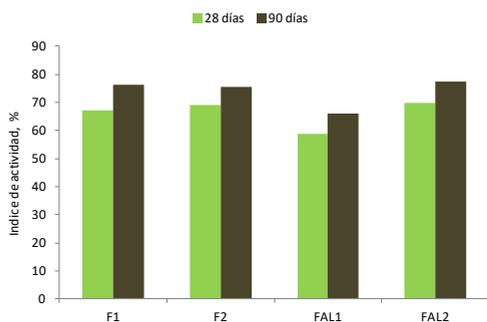
Las muestras de ceniza después del tratamiento del lodo muestran valores de finura iguales o superiores a las que presentan antes del tratamiento. Después del tratamiento de los lodos, las muestras de ceniza quedaron compactadas por lo que precisó un machaqueo manual previo a su caracterización. Esto explicaría la diferencia de finura de las muestras de ceniza antes y después del tratamiento del lodo.

### 3.3.2.- Índice de actividad

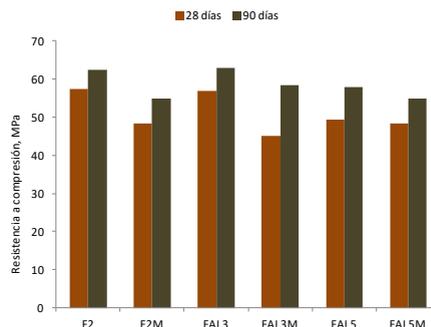
Los valores de índice de actividad de las muestras de ceniza volante evaluadas se presentan en la **Figura 3**. Los valores de índice de actividad obtenidos con las cenizas FAL3 y FAL4 se han descartado. La cantidad de agua indicada en la norma para la evaluación del índice de actividad no permitió obtener probetas de mortero en condiciones óptimas para su caracterización. Las probetas obtenidas presentaban numerosas oquedades.

La norma UNE-EN 450-1:2013 prescribe a las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón valores de índice de actividad superiores a 70% a los 28 días y 80% a los 90 días. Las muestras de ceniza evaluadas, se encuentran muy cerca de cumplir estas prescripciones a excepción de la muestra FAL1 que se encuentra algo más alejada.

En general, la resistencia de los morteros fabricados con un 10% de ceniza presenta una resistencia similar al mortero de referencia antes del tratamiento de lodo e inferior después [**Figura 4**]. La posible hidratación previa de las cenizas debido a la humedad presente en los lodos puede ser la explicación.



**Figura 3.** Índice de actividad de las muestras.



**Figura 4.** Resistencia a compresión al 10%.

### 3.3.3.- Tiempo de fraguado

Ninguna de las pastas ensayadas con las muestras de ceniza desarrolla resistencias significativas antes de los 200 min [Figura 5]. En general razones físicas y químicas explican el retraso en la adquisición de resistencias para cualquier tipo de ceniza volante [11]. Las muestras que presentan los valores de finura más bajos, F2, FAL3, FAL4 y FAL5, son las que presentan los tiempos de fraguado mayores. El tiempo inicial de fraguado que muestran es superior a 300 min. Este comportamiento puede deberse a que no domina el efecto de la finura sobre el contenido orgánico [12].

La norma UNE-EN 450-1:2013 prescribe a las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón un tiempo de fraguado inicial superior a 2,25 veces el tiempo de fraguado del cemento de ensayo. Las muestras de ceniza FAL3, FAL3y FAL5, podrían compararse.

Si se comparan el tiempo de fraguado de las muestras de ceniza antes y después del tratamiento de los lodos el comportamiento es algo diferente, los tiempos de fraguados son menores [Figura 6].

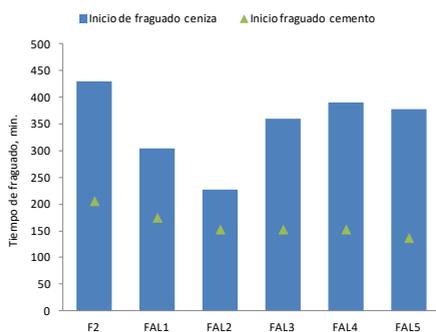


Figura. 5. Fraguado antes de tratamiento

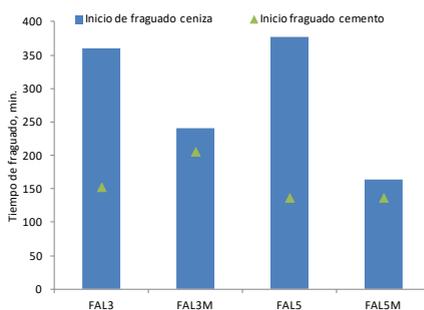


Figura. 6. Fraguado después de tratamiento

### 3.3.4 Cantidad de agua para la mezcla

La cantidad de agua que necesitan los morteros fabricados con las muestras de ceniza para obtener un valor de escurrimiento similar al mortero de referencia es superior en todas las muestras de ceniza [Tabla 5]. Este comportamiento es debido entre otros factores a la alta porosidad [apartado 3.1] que presentan las cenizas volantes de biomasa. Las cenizas procedentes de la combustión del carbón precisan en general una cantidad de agua igual o menor que el cemento [12].

Tabla 5. Agua necesaria para la mezcla

Muestra	F2	F2M	FAL1	FAL2	FAL3	FAL3M	FAL4	FAL5	FAL5M
Agua[%]	138	138	142	111	160	120	171	133	113

La mayor cantidad de agua se alcanza con las muestras FAL3 y FAL4. El menor valor de finura que presentan estas cenizas indica una mayor cantidad de finos y por tanto una

mayor cantidad de agua de amasado. Sin embargo las cenizas después de ser empleadas en el tratamiento de los lodos parecen necesitar menor cantidad de agua para la mezcla. Esto puede ser por el agua presente debido a la hidratación de la ceniza con la humedad del lodo.

### 3.4.- Caracterización medioambiental

La norma DIN 38414-17:2004 establece para la lixiviación en residuos monolíticos valores de conductividad eléctrica menores a 6000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en cada etapa de renovación del lecho de agua [13]. La muestra de mortero con ceniza FALM2 cumple esta condición [Tabla 6].

**Tabla 6.** Valores de conductividad eléctrica y pH registrados

<i>Horas</i>	<i>Días</i>	<i>pH</i>	<i>CE (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</i>	<i>T<sup>a</sup> solución (°C)</i>
6	0,25	9,36	208,0	18,6
24	1	8,75	165,5	18,8
54	2,25	9,78	180,6	18,8
96	4	7,36	115,0	19,1
384	16	8,19	42,2	18,6
864	36	7,88	63,3	18,0

## 4.- CONCLUSIONES

En este estudio se pone de manifiesto la variabilidad en la composición química de la ceniza volante de biomasa evaluada a pesar de proceder de una misma planta. A pesar de esta falta de homogeneidad en general se observa, valores de finura altos, índice de actividad inferior al marcado por normativa para las cenizas procedentes de la combustión de la biomasa, tiempos de fraguado inicial altos y mayor demanda de agua en la sustitución de cemento por ceniza. También se observa la no influencia de la finura en propiedades como el tiempo de fraguado no así en la demanda de agua.

En relación a la caracterización química, las muestras de cenizas de mayor superficie específica después del tratamiento de los lodos muestran que la mayor adsorción de metales pesados se corresponde al Zn, Cu y Pb. Las propiedades físicas de las muestras de ceniza después del tratamiento de los lodos presentan resistencias, tiempos de fraguado y demanda agua de agua inferiores.

Un estudio complementario de la capacidad de adsorción de las cenizas con una mayor presencia de metales en el lodo se hace necesario para determinar el alcance de la ceniza de biomasa como adsorbentes de metales pesados en los lodos. La pérdida de la capacidad puzolánica que parece mostrarse en la ceniza después del tratamiento del lodo aconseja su uso más que como adición activa como adición inerte en la fabricación de hormigones.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa LIFE de la Unión Europea el apoyo financiero otorgado a través del proyecto *LIFE iCirBus4Industries* LIFE14 ENV/ES/000688 y la colaboración de los participante del proyecto ENCE, AQUALIA y CETAEX.

## REFERENCIAS

- [1] Igwe J. C. and Abia A. A., 'A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents', *African Journal of Biotechnology*, **5** (12) (2006) 1167-1179.
- [2] Bansal M., Singh D., and Garg V. K., 'A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by agriculture wastes carbons', *Journal of Hazardous Materials*, **171** (2009) 83-92.
- [3] Varma V., G., Singh, R. K. and Sahu V., 'A comparative study on the removal of heavy metals by adsorption using fly ash and sludge. A review', *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, **2** (7) (2013) 45-56.
- [4] Ahmaruzzaman M., 'A review on the utilization of fly ash', *Progress in Energy and Combustion Science* **36** (2010) 327-363.
- [5] Centro de Estudios y experimentación de Obras Públicas (CEDEX), 'Cenizas volantes de carbón y cenizas de hogar o escorias' (2011), [http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es\\_CENIZASVOLANTESDECARBONYCENIZASDEHOGAROEESCORIA SDIC2011.pdf](http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_CENIZASVOLANTESDECARBONYCENIZASDEHOGAROEESCORIA SDIC2011.pdf). Visita 15 Septiembre 2017
- [6] Rajamma, R., 'Biomass fly ash incorporation in cement based materials', Tesis Doctoral, (Universidad de Aveiro, 2011).
- [7] Guo, B., Liu B., Yang, J. and Zhang S., 'The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review', *Journal of Environmental Management* **193** (2017) 410-422.
- [8] Conner, J.R., 'Chemical fixation and solidification of hazardous waste', (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990)
- [9] Glasser, F.P., 'Fundamental aspect of cement solidification and stabilisation', *Journal of Hazardous Material* **52** (1997) 151-170.
- [10] Poon, C.S., Qiao, X.C., Lin, Z.S., 'Effects of flue gas desulphurization sludge (FGD) on the pozzolanic reaction of reject fly ash blended cement pastes', *Cement and Concrete Research* **34** (2004) 1907-1918.
- [11] Ravina D, Metha PK. Properties of fresh concrete containing large amounts of fly ash. *Cement and Concrete Research* **16** (2) (1986) 227-38.
- [12] Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L., 'Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties', *Fuel* **87** (2008) 365-371.
- [13] Valls, S., Vazquez, E., 'Leaching properties of stabilised/solidified cement-admixtures-sewage sludges systems', *Waste Management* **22** (2002) 37-45.