

Właściwości cementów z dodatkiem odpadu z odsiarczania spalin metodą półsuchą, jako regulatora wiązania

The properties of cements with addition of desulphurization waste by semi-dry method, used as a set controlling agent

1. Wprowadzenie

Odpady z odsiarczania spalin w instalacjach stosujących metody półsuche mają dużą zawartość półwodnego siarczanu(IV) wapnia. Związek ten nie odznacza się szczególnie pożądanymi właściwościami z punktu widzenia technologii hydraulicznych materiałów wiążących i z tego powodu nie jest stosowany w produkcji tych materiałów budowlanych. Wraz z zastosowaniem pierwszych instalacji do odsiarczania spalin metodą półsuchą pojawiły się prace badawcze poświęcone tej tematyce (1-22). Badania te obejmowały najczęściej ocenę wpływu siarczanu(IV) wapnia na kształtowanie właściwości cementów, ze szczególnym uwzględnieniem rodzaju produktów powstających w procesie hydratacji glinianu trójwapiowego (1-22). W tej liczbie poważny udział miały prace autora, opublikowane razem z Małolepszym (7-15). Uzyskano także jeden patent (23).

Jak wiadomo zapewnienie korzystnych właściwości cementu portlandzkiego wymaga opóźnienia hydratacji glinianu trójwapiowego, co zapewnia odpowiedni dodatek gipsu, lub anhydrytu czasem z niewielką ilością gipsu półwodnego (24). Łączy się to również z korzystniejszymi właściwościami reologicznymi zaczynu cementowego.

Zastąpienie w cemencie gipsu półwodnym siarczanem(IV) wapnia powoduje zmniejszenie szybkości przyrostu wytrzymałości, w porównaniu do spoiwa zawierającego gips (12, 21). Ten cement ma wydłużony okres indukcji, a więc dłuży czas początku wiązania nawet dwukrotnie w stosunku do spoiwa z dodatkiem gipsu (6, 7, 17, 18, 21). Stwierdzano również, że na przyrost wytrzymałości wpływa dodatek siarczanu(IV) wapnia w mieszaninie z gipsem (7, 21).

Półwodny siarczan(IV) wapnia ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), jako produkt odsiarczania spalin, zawiera również nieprzereagowany sorbent $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, pewną ilość CaCO_3 oraz związki powstałe w wyniku reakcji wodorotlenku wapnia z innymi składnikami spalin, jak chlor i fluor (25-30). Zawartość tych ostatnich, szczególnie chloru, którego udział może wynosić nawet kilka procent, powoduje że już

1. Introduction

The products generated in flue gas desulphurization installations by semi-dry method are rich in calcium sulphate(IV) hemihydrate. This compound reveals no especially good properties from the hydraulic binders technology point of view and that is why it is not used in the production of cementitious materials. The research projects dealing with the utilization of wastes from the flue gas installations by semi-dry method appeared when these first installations were put into use (1-22). The investigations were focused most frequently on the evaluation of the calcium sulphate(IV) impact on the properties of cement, particularly on the type of product formed as a result of tricalcium aluminate hydration (1-22). The contributions of the author, together with Małolepszy, are of special significance among the reports dedicated to this topic. There is also one patent (23).

As it is commonly known, the retardation of tricalcium aluminate hydration is required for the proper Portland cement setting. This is done by optimum addition of gypsum or anhydrite, sometimes with small amount of gypsum hemihydrate (24). As a consequence, the rheological properties of cement paste are controlled.

The replacement of gypsum by calcium sulphate(IV) hemihydrate brings about, as a consequence, slower strength development, as compared to the gypsum containing binder (12, 21). In this case the so-called dormant period is longer, as well as the initial setting time, even two times longer than in the presence of gypsum (6, 7, 17, 18, 21). The increment of strength is affected by an addition of calcium sulphate(IV) in the mixture with gypsum (7, 21).

In the material generated as a by-product from the flue gas desulphurization, apart from the calcium sulphate(IV) ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), there is also some residue of sorbent $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, as well as CaCO_3 and the compounds resulted from the reactions between calcium hydroxide and the other components of the material, namely chlorine and fluorine (25-30). The content of the latter ones, particularly of chlorine, which can be present in amount of a few percent, leads to the situation when at low percentage of waste the permissible level of Cl given by the standard, that is 0,1%, is exceeded. There-

niewielki dodatek odpadu powoduje przekroczenie dopuszczalnej zgodnie z normą zawartości Cl wynoszącej 0,1%. Z tego względu dodatkowi siarczanu(IV) wapnia do cementu należałoby przypisać szczegółowe kierunki wykorzystania, uwzględniając jego skład i wpływ na właściwości tego spoiwa.

W artykule zaprezentowano wyniki badań właściwości dwóch rodzajów cementów: portlandzkiego CEM I i hutniczego CEM III/A, w których zastąpiono gips półwodnym siarczanem(IV) wapnia. W przypadku cementów hutniczych CEM III, norma EN 197-1, jak również norma EN 14216 dotycząca cementów hutniczych o bardzo małym cieple hydratacji, dopuszczają możliwość przekroczenia zawartości Cl wynoszącej 0,10%. Wiąże się to jednak z koniecznością informowania odbiorcy cementu przez producenta o tym przekroczeniu.

2. Materiały

Badaniami objęto serię cementów wykonanych w laboratoryjnym młynie kulowym z klinkieru o stosunkowo dużej zawartości C₃A. Skład chemiczny i fazowy klinkieru, obliczony metodą Bogue'a, przedstawiono w tabelicy 1.

Użyty do badań odpad z odsiarczania spalin pochodził z instalacji pracującej metodą pól suchą, w elektrowni Łagisza. Skład chemiczny tego odpadu przedstawiono w tabelicy 2. Dominującym składnikiem był półwodny siarczan(IV) wapnia, występujący jako CaSO₃·0,5H₂O, a jego zawartość wynosiła 61%.

Granulowany żużel wielkopieczowy zastosowany w cementach CEM III/A zmielono do powierzchni około 400 m²/kg. Skład chemiczny żużla podano w tabelicy 3. Obliczony moduł aktywności,

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY [BOGUE] KLINKIERU, % MASOWE
CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION [BOGUE] OF CLINKER, IN % BY MASS

Składnik / Component	Zawartość / Content
straty prażenia / Loss on ignition – 1100°C / 1h	0,52
SiO ₂	21,35
Fe ₂ O ₃	2,51
Al ₂ O ₃	5,12
CaO	66,37
MgO	1,16
SO ₃	0,66
Suma / Total:	98,30
Części nierozpuszczalne w HCl Insoluble in HCl	0,61
CaO _{wolne} / CaO _{free}	0,54
Skład fazowy: / Phase composition:	
C ₃ S	66
C ₂ S	12
C ₃ A	9
C ₄ AF	8

for the addition of calcium sulphate(IV) to cement should be done very carefully and the composition of this material and the effect on cement properties should be taken into account.

The results related to the two types of cement: Portland cement CEM I and the metallurgical CEM III/A, in which gypsum was replaced by calcium sulphate(IV) hemihydrate are presented in this work. In case of metallurgical cements type CEM III, the exceeding of Cl content over the 0,10% level is admissible, as it results from the standards EN 197-1 and EN 14216 (the latter one relates to the metallurgical cements with very low heat of hydration). According to the standard, the consumer must be informed about this.

2. Materials

The series of cements subjected to the examinations in this project was produced in a laboratory ball mill from the clinker with relatively high C₃A content. The chemical and phase composition, calculated using Bogue's equations, is presented in table 1.

The waste from the flue gas desulphurization installations by semi-dry method was generated in the Łagisza power plant. The chemical composition of this material is given in table 2. The calcium sulphate(IV) hemihydrate CaSO₃·0,5H₂O is a dominating component of the waste, in amount 61%.

The granulated blast furnace slag used as a component of type CEM III/A cements was ground to the specific surface of about 400 m²/kg. The chemical composition of slag is given in table 3. The modulus of activity, calculated according to the formula [1] was 1,40. The value of this modulus complies with the European requirements, though it is relatively low, as compared to the typical values for the slags used in Europe.

$$Ma = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad [1]$$

The reference cements for all the CEM I and CEM III/A type ma-
Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY ODPADU Z ODSIARCZANIA SPALIN, % MASOWE
CHEMICAL COMPOSITION OF FLUE GAS DESULPHURIZATION WASTE, IN % BY MASS

Składnik / Component	Zawartość / Content
SiO ₂	1,00
CaO _{całkowite} / CaO _{total}	45,50
CaO _w – metoda glikolowa CaO _{free} – by glycol method	3,90
Fe ₂ O ₃	0,27
Al ₂ O ₃	0,45
MgO	0,65
S _{całkowite} jako SO ₃ / Total as SO ₃	39,61
SO ₃	1,72
SO ₂	30,31
Cl	3,85

wzór [1], wyniósł 1,40. Ten moduł spełnia wymagania stosowanych w Europie, żużli choć mieści się w dolnym zakresie typowych żużli europejskich.

$$Ma = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad [1]$$

Cementy referencyjne dla wszystkich stosowanych w doświadczeniach cementów CEM I i CEM III/A uzyskano dodając gips naturalny, zawierający 95,5% $CaSO_4 \times 2H_2O$.

W celu uzyskania cementów zawierających klinkier o jednokowej mialkości zmielono go oddzielnie, przy czym oba siarczany dodawano pod koniec procesu mielenia. Następnie w oparciu o składniki, których analizy podano w tablicach 1-3, wykonano po cztery cementy każdego rodzaju. Mielenie spoiw prowadzono do uzyskania powierzchni właściwej na poziomie około 330 m²/kg [Blaine]. Przygotowano dwa cementy referencyjne CEM I, z których jeden zawierał gips, a drugi półwodny siarczan(IV) wapnia, w takiej ilości aby ich dodatek odpowiadał 3,5% SO₃. Pozostałe dwie serie cementów CEM I uzyskano przez mieszanie dwóch cementów CEM I, z których pierwszy zawierał mieszaninę dwóch siarczanów w różnych proporcjach [DI/1 do DI/5], a drugi mieszaninę dwóch cementów DI/1 z DI/5, także w różnych proporcjach. Skład tych cementów jest podany w tablicy 4.

Cementy CEM III/A uzyskano przez mieszanie jednego lub obu cementów CEM I [DI/1 lub DI/5] ze zmielonym granulowanym żużlem wielkopiecowym. Skład mieszanin cementów i żużla uzupełniono dodatkiem gipsu lub odpadu z odsiarczania. Po uwzględnieniu zawartości SO₃ w granulowanym żużlu wielkopiecowym, uzyskano w grupie spoiw odpowiadających składem CEM III/A zawartość SO₃ = 4,1%. Jest to zawartość przekraczająca tradycyjnie stosowany dodatek gipsu, jednak mieści się ona w wymaganiach normy EN 197-1. Składniki mieszano mieląc je w młynie kulowym przez 5 minut. Skład tak przygotowanych cementów, z uwzględnieniem stosunku SO₃/SO₂, podano w tablicy 5.

Zbadano następujące właściwości cementów:

- wodozadržność i czas wiązania według PN-EN 196-3+A1:2011;
- wytrzymałość na ściskanie i zginanie według PN-EN 196-1:2006.

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CEMENTÓW SERII CEM I, W % MASOWYCH

COMPOSITION OF CEM I TYPE CEMENTS, IN % BY MASS

Oznaczenie Sample code	SO ₃ /SO ₂ molowo molar ratio	Udział składników, % masy Components, % by mass			Udziały cementów DI/1 i DI/5 Proportions of cements DI/1 and DI/5		Powierzchnia właściwa Blaine'a, Specific surface area [Blaine] m ² /kg	Zawartość Cl, % masy Cl content, % by mass
		klinkier clinker	gips gypsum	odpad waste	cement DI/1	cement DI/5		
DI/1	100 / 0	93,5	6,5	-	100	-	325	-
DI/2	76 / 24	93,3	4,6	2,2	70	30	335	0,04
DI/3	61 / 39	93,1	3,3	3,7	50	50	340	0,07
DI/5	21 / 79	92,7	-	7,3	-	100	350	0,14

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO, % MASOWE

CHEMICAL COMPOSITION OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG, IN % BY MASS

Składnik / Component	Zawartość / Content
CaO	43,50
SiO ₂	39,22
Al ₂ O ₃	6,82
Fe ₂ O ₃	2,83
MgO	4,56
MnO	0,85
SO ₃	0,96
Suma / Total:	98,74

materials were produced with addition of naturally occurring gypsum with 95,5% $CaSO_4 \times 2H_2O$.

In order to produce cements with the clinker of the same fineness, the clinker was ground separately and the sulphate components was added at the end of grinding operation. Subsequently, the four different cements were produced from the components listed above (tables 1-3). They were ground to the specific surface about 330 m²/kg [Blaine]. The two reference CEM I type cements were produced, one with gypsum and the other with calcium sulphate(IV) hemihydrate, corresponding to 3,5% SO₃ content. Subsequently these two CEM I type materials were mixed to obtain the cements with different gypsum to calcium sulphate(IV) hemihydrate proportions [DI/1 do DI/5] or the mixture of DI/1 with DI/5. The compositions of cements are given in table 4.

The CEM III/A cements were produced by mixing one or two CEM I type cement with the ground granulated blast furnace slag. These cement – slag mixture were supplied by gypsum or flue gas desulphurization waste. Taking into account the SO₃ level in the granulated blast furnace slag, the SO₃ content in the group of CEM III/A type cements increased to 4,1%. This high content is admissible by the EN 197-1 standard. All the components were additionally ground in a ball mill during 5 min. The composition of cements, including the SO₃/SO₂ ratio is presented in table 5.

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD CEMENTÓW CEM III/A, % MASOWE

COMPOSITION OF CEM III/A TYPE, % BY MASS

Oznaczenie Sample code	SO ₃ /SO ₂ molowo molar ratio	Procentowy udział składnika / component, %				Powierzchnia Blaine Specific surface [Blaine] m ² /kg	Zawartość Cl Cl content
		klinkier* clinker*	żużel slag	gips gypsum	odpad waste		
DIII/1	100 / 0	32,6	60	7,4	-	395	0
DIII/2	76 / 24	32,3	60	5,2	2,5	400	0,05
DIII/3	60 / 40	32,1	60	3,7	4,1	410	0,08
DIII/5	20 / 80	31,7	60	-	8,3	425	0,16

* cementy mają bardzo nieznacznie mniej klinkieru niż to wynika z wymagań normowych

* the clinker content in cements is slightly lower than corresponding to the standard requirements

Ponadto wykonano również badania:

- konsystencji zapraw normowych metodą rozplywu stożka według PN-EN 1015-3:2000/A1:2005;
- ciepła twardnienia w mikrokalorymetrze nieizotermiczno-nieadiabatycznym.

3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzenie oznaczeń czasu wiązania wykonanych spoiw wymagało przygotowania zaczynów o normowej konsystencji, a tym samym ustalenia wodożądności poszczególnych cementów. Uzyskane wyniki wykazują, że jedynie w przypadku całkowitego zastąpienia gipsu odpadem z odsiarczania spalin otrzymuje się spoiwa o znacznie mniej korzystnych właściwościach – zwiększonej wodożądności [rysunek 1]. Zaczyn o normowej konsystencji, z cementu DI/5 miał większe w/c o 0,02 w stosunku do cementu referencyjnego DI/1. Zbliżoną różnicę stosunku w/c odnotowano również dla dwóch cementów CEM III/A, najbardziej różniących się stosunkiem molowym SO₃/SO₂.

Wpływ zawartości odpadu zastępującego gips w cementach na ich wodożądność uwidocznił się również w pomiarach konsystencji zapraw normowych metodą rozplywu stożka [rysunek 2]. Zaprawa normowa z cementu DI/5, w którym gips zastąpiono odpadem, ma najmniejszy rozplyw w grupie cementów CEM I. Wskazuje to na większą wodożądność tego cementu w stosunku do cementu referencyjnego i zgadza się z oznaczeniami wodożądności. Natomiast zaprawa normowa z cementu CEM III/A, w którym gips zastąpiono całkowicie odpadem (DIII/5) nie wykazała gorszej konsystencji. Cementy CEM I zawierające mieszaninę gipsu i odpadu, oznaczone DI/2, DI/3 oraz cementy CEM III/A oznaczone DIII/2 i DIII/3 dają zaprawy normowe o porównywalnym lub nawet większym rozplywie w porównaniu z zaprawami z cementów referencyjnych. Wyniki badań wodożądności cementów i konsystencji zapraw normowych wykazują zatem, że zastąpienie odpadem z odsiarczania sięgającym 50% gipsu nie powoduje pogorszenia ich wodożądności i właściwości reologicznych.

Czasy wiązania wszystkich cementów, w których gips częściowo, lub całkowicie zastąpiono odpadem, ulegają znaczącemu zwiększeniu.

The following properties of cements were investigated:

- water demand and setting time according to the PN-EN 196-3+A1:2011 standard;
- compressive and flexural strength according to the PN-EN 196-1:2006 standard.

The other studies performed were as follows:

- determination of consistence of fresh mortar according to the PN-EN 1015-3:2000/A1:2005 standard;
- heat evolution measurements in the nonisothermal – nonadiabatic calorimeter.

3. Results and discussion

The determination of initial and final setting time was done based on the paste of standard consistence, it means the determination of water demand for particular cement materials. As one can find, only in one case, that is at total gypsum replacement by the waste from the flue gas desulphurization, the water demand increases significantly [Fig. 1]. The standard paste produced from DI/5 cement reveals the difference of w/c ratio 0,02 higher than the value for reference DI/1. A similar relation was also found in the case of two CEM III/A cements with the highest difference of SO₃/SO₂ molar ratio.

The impact of gypsum replacement by the waste from the flue gas desulphurization is well visible as the results of flow tests performed on the standard mortars are taken into account [Fig. 2]. The standard mortar produced from DI/5 cement, in which the waste was used instead of gypsum, reveals the lowest flow among the mortars from cements attributed to the CEM I group. The higher water demand of this cement, as compared to the reference is thus proved; there is a good coincidence with the results of measurements for cement paste. On the other side, the standard mortar produced from CEM III/A type cement, in which the waste was used instead of gypsum (D III/5) shows no change of consistence. The mortars produced from CEM I and CEM III/A type cements with the mixture of gypsum and waste from the flue gas desulphurization, designated as D I/2 and D I/3 or DIII/2 or

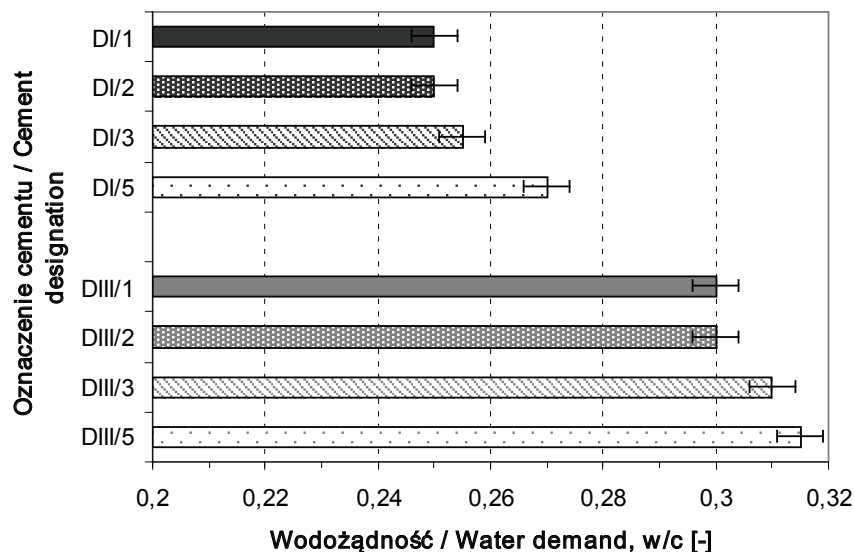
szeniu [rysunek 3]. W przypadku cementów CEM I, zwiększenie nawet o ponad 100% dotyczy zarówno początku wiązania, jak i końca wiązania. W tej grupie cementów już tylko zastąpienie 30% gipsu odpowiednią ilością odpadu powoduje niemal takie samo opóźnienie początku wiązania jak zastąpienie odpadem całego gipsu.

W przypadku cementów CEM III/A zwiększenie początku wiązania zależy od zawartości odpadu zastępującego gips. Zależność ta jest wyraźna w przypadku zastępowania nawet 50% gipsu.

Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie cementowych zapraw normowych przeprowadzono w okresach przewidzianych w normie EN 197-1 oraz dodatkowo po 1, 90 i 180 dniach. Wyniki pokazane na rysunkach 4-7 wykazują, że już niewielki dodatek odpadu obok gipsu do cementu powoduje zmniejszenie przyrostu wytrzymałości. Po 24 godzinach twardnienia normowe zaprawy z cementów CEM I i CEM III/A, do których dodano odpad, mają nawet o 40% mniejszą wytrzymałość na ściskanie i na zginanie, w porównaniu z odpowiednim cementem referencyjnym. Po 2 dniach dojrzewania, wytrzymałość na ściskanie cementów CEM I zawierających odpad osiąga poziom cementu referencyjnego, a nawet większy. Ten wpływ zostaje zachowany również po dłuższym czasie twardnienia, tak że wytrzymałość po 28 dniach dojrzewania cementów CEM I, zawierających różne ilości odpadu, jest porównywalna z wytrzymałością cementu referencyjnego oraz większa od niego po dłuższym czasie twardnienia. Po 90 i po 180 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie cementów zawierających odpad jest większa nawet o 10%.

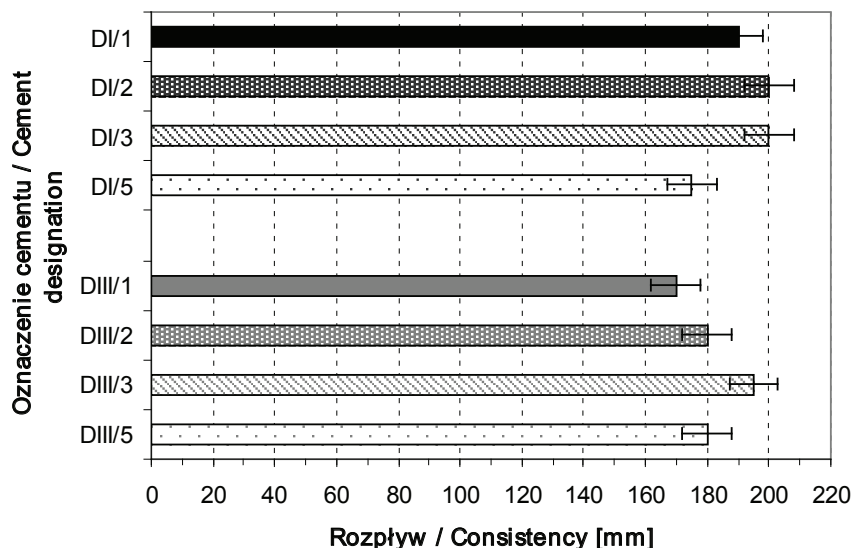
Jak już wspomniano, dodatek odpadu do cementu CEM III/A wiąże się również z mniejszą wytrzymałością na ściskanie po pierwszym dniu twardnienia. Efekt ten jest proporcjonalny do ilości odpadu zastępującego gips. Różnice wytrzymałości na ściskanie w stosunku do cementu referencyjnego (DIII/1) zanikają już po dwóch dniach hydratacji. Po 7 dniach twardnienia cementy zawierające odpad wykazują większą wytrzymałość na ściskanie od cementu referencyjnego, nawet o 20%. Po 28 dniach dojrzewania różnica ta osiąga nawet 25%, jednak po dłuższym okresie ulega pewnemu zmniejszeniu, choć w dalszym ciągu występuje. Uzyskane wyniki wykazują, że w przypadku wytrzymałości na ściskanie, najbardziej korzystne jest zastąpienie odpadem około 50% gipsu, przy przyjętym poziomie SO_3 w cementach.

Zmniejszenie wzrostu wytrzymałości cementów zawierających odpad w początkowym okresie twardnienia zaznacza się również w wynikach badań wytrzymałości na zginanie. Wpływ ten jest szczególnie zauważalny w przypadku cementów CEM I. Po dłuż-



Rys. 1. Wodożądność cementów

Fig. 1. Cements water demand



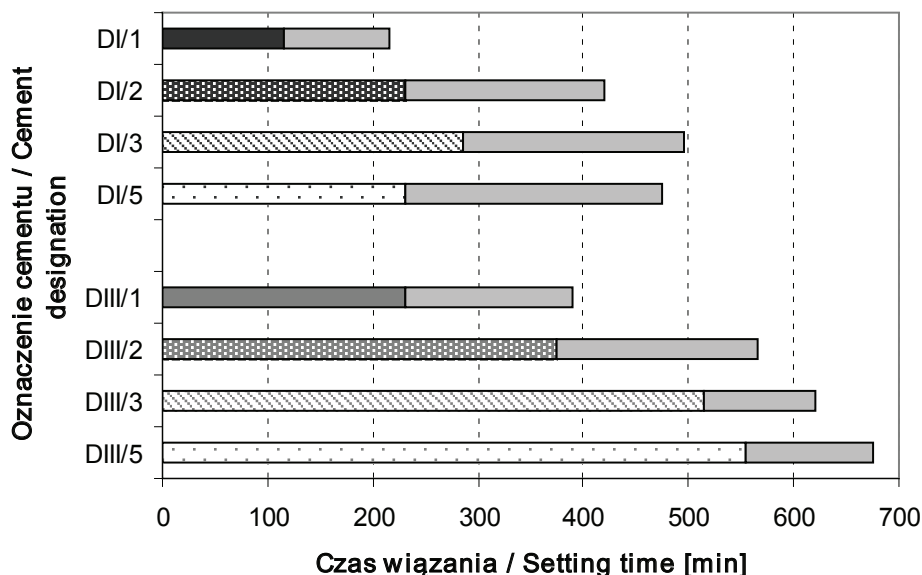
Rys. 2. Konsystencja - rozptył zapraw normowych metodą rozptyłu stożka

Fig. 2. Flow diameters of standard mortars

DIII/3 respectively, show very similar or even higher flow than the reference materials. One can conclude from these data that the water demand and rheological properties are not badly affected when the gypsum replacement up to 50% by the waste from the flue gas desulphurization takes place.

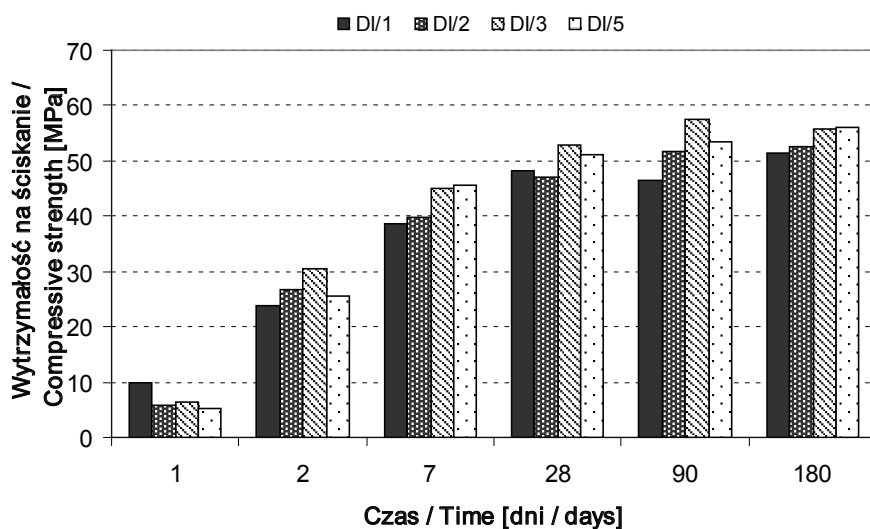
The setting time of cements with total or partial gypsum replacement by waste increases significantly [Fig. 3]. In the case of CEM I cements both initial and final setting time is over 100% longer. In this group of cements even 30% gypsum replacement gives such an effect as a total gypsum replacement by waste.

In the case of CEM III/A cement the retardation of initial setting time depends on the waste content. This relation is clear even at 50% gypsum replacement.



Rys. 3. Czas wiązania cementów

Fig. 3. Setting time of cements



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie cementów CEM I

Fig. 4. Compressive strength of cements CEM I.

szym czasie dojrzewania cementy te z dodatkiem odpadu mają mniejszą wytrzymałość na zginanie od cementu referencyjnego. W uzyskanych wynikach brak związku pomiędzy zmniejszeniem wytrzymałości na zginanie a ilością dodatku odpadu. W przypadku cementów CEM III/A dodatek odpadu w mniejszym stopniu wpływa na wytrzymałość na zginanie. W odróżnieniu od cementów CEM I, cementy CEM III/A z dodatkiem odpadu osiągają po dłuższym czasie twardnienia [90 i 180 dni] nawet o kilka procent większą wytrzymałość na zginanie niż cement referencyjny. Wyniki tych badań wykazują, że najbardziej korzystne dla tej wytrzymałości jest zastąpienie odpadem mniej niż 50% gipsu.

Zbadano również szybkość wydzielania ciepła oraz całkowite ciepło hydratacji metodą mikrokalorymetryczną. Badania przepro-

The compressive and flexural strength measurements were carried out after a time of maturing according to the EN 197-1 standard and additionally after 1, 90 and 180 days. As one can see in Fig. 4-7, even a low waste content, apart from gypsum, brings slower strength development. After 24h maturing the standard mortars produced from CEM I and CEM III/A cements exhibit over 40% lower compressive and flexural strength than the reference materials. After 2 days the compressive strength of CEM I cements with waste material is the same or even higher than that for reference. This effect is observed after longer maturing and the 28-day strength of CEM I cements with various waste content is similar to that for reference and higher at longer time of maturing. After 90 and 180 days the compressive strength of cements with waste is higher, even about 10%.

As it has been mentioned above, the addition of waste to the CEM III/A cements results in the reduction of compressive strength after 1-day maturing. This effect is proportional to the waste material content. The differences of compressive strength in relation to the value for reference disappear after 2-days of hydration. After 7 days the cements with waste material reveal 20% higher compressive strength than the reference mortar. The difference after 28 days attains 25%, however, after longer period of time it decreases. One can conclude that in the case of compressive strength, the most advantageous results are attained at 50% gypsum replacement, at given SO_3 level in cements.

The reduction of early flexural strength of cements with the waste material is observed as well. This is visible particularly in case of CEM I type cements and the lower strength, as compared to the reference, is found after longer maturing. There is no a relationship between the strength and percentage of waste material from the desulphurization by semi dry method. In case of CEM III/A cements the flexural strength is less affected by gypsum replacement. These cements show even a few percent higher flexural strength after longer maturing [90 and 180 days] as compared to the reference material. The results point out that the flexural strength is better at gypsum replacement lower than 50%.

The heat evolution and the total heat evolved on hydration was studied by microcalorimetric method at temperature 25°C and $w/c = 0,5$. The calorimetric curves for CEM I cements [Fig. 6] and CEM III/A cements [Fig. 8] show significant elongation of so-called induc-

wadzono w temperaturze 25°C przy stosunku $w/c = 0,5$. Krzywe szybkości wydzielania ciepła cementów CEM I [rysunek 6] oraz CEM III/A [rysunek 8] pokazują znaczne zwiększenie okresu indukcji w stosunku do cementu referencyjnego, nawet wówczas gdy odpad zastępował niewielką ilość gipsu. Z porównania krzywych kalorymetrycznych wynika, że ze wzrostem zawartości odpadu w cementach wydłuża się okres indukcji, chociaż efekt ten nie jest proporcjonalny do dodatku odpadu w przypadku cementów CEM I. Na uwagę zasługuje również przebieg krzywych kalorymetrycznych po okresie największej szybkości wydzielania ciepła. Po około 24 godzinach hydratacji intensywność wydzielania ciepła jest tym większa, im większy jest dodatek odpadu w cemencie. Zależność ta zaznacza się szczególnie w przypadku cementów CEM III/A. Z tego powodu, po 72 godzinach hydratacji, cementy referencyjne zawierające jedynie gips, mają najmniejsze sumaryczne ciepło twardnienia. Natomiast ilość wydzielonego ciepła zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości odpadu w cemencie. Tym samym największe sumaryczne ciepło hydratacji wykazują te cementy, w których gips całkowicie zastąpiono odpadem (tablica 6).

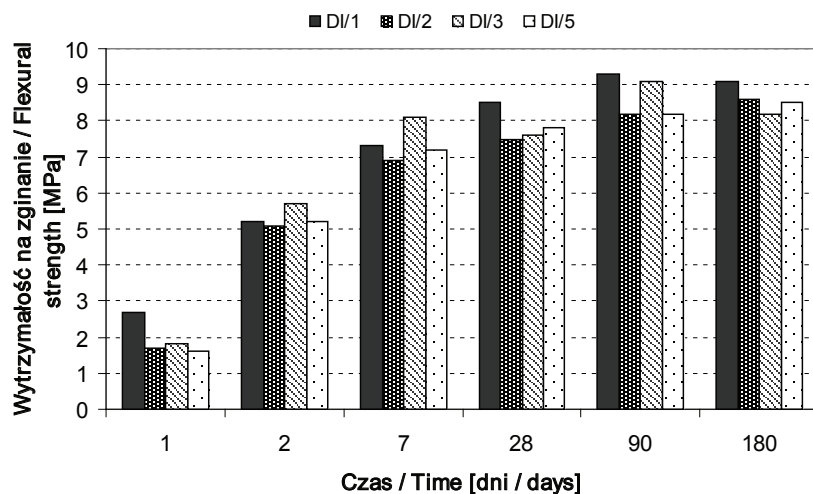
4. Podsumowanie

1) Cementy, w których gips w całości lub w części zastąpiono odpadem z odsiarczania spalin metodą półsuchą, wykazują dłuższy okres indukcji w stosunku do cementów referencyjnych oraz dłuższy początek wiązania.

2) Częściowe zastąpienie gipsu w cementach odpadem z odsiarczania spalin, nie wpływa niekorzystnie na wodożądność uzyskanych spoiw i konsystencję zapraw wykonanych z ich udziałem. Wzrost wodożądności cementów i tym samym zmniejszenie rozplywu wykonanych z nich zapraw występują dopiero po całkowitym zastąpieniu gipsu odpadem. Efekt ten jest jednak znacznie mniejszy w przypadku cementów CEM III/A.

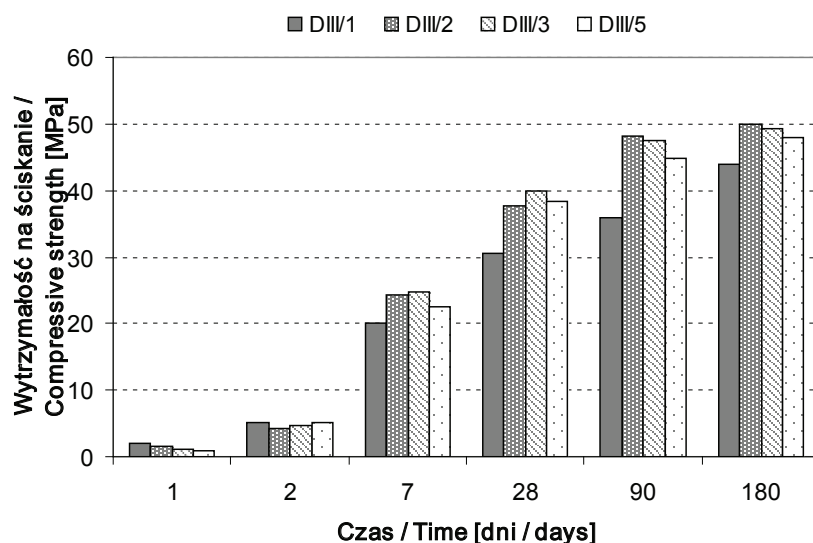
3) Cementy z dodatkiem odpadu z odsiarczania wykazują wolniejszy przyrost wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia, jednak ich wytrzymałość po 2 i 28 dniach jest porównywalna z wytrzymałością cementów odniesienia lub nawet większa. Szczególnie korzystną różnicę wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach twardnienia osiągają cementy CEM III/A, a więc zawierające granulowany żużel wielkopiecowy.

4) Przyrost wytrzymałości na zginanie w początkowym okresie twardnienia cementów zawierających odpad jest wolniejszy,



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie cementów CEM I

Fig. 5. Flexural strength of cements CEM I



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie cementów CEM III/A

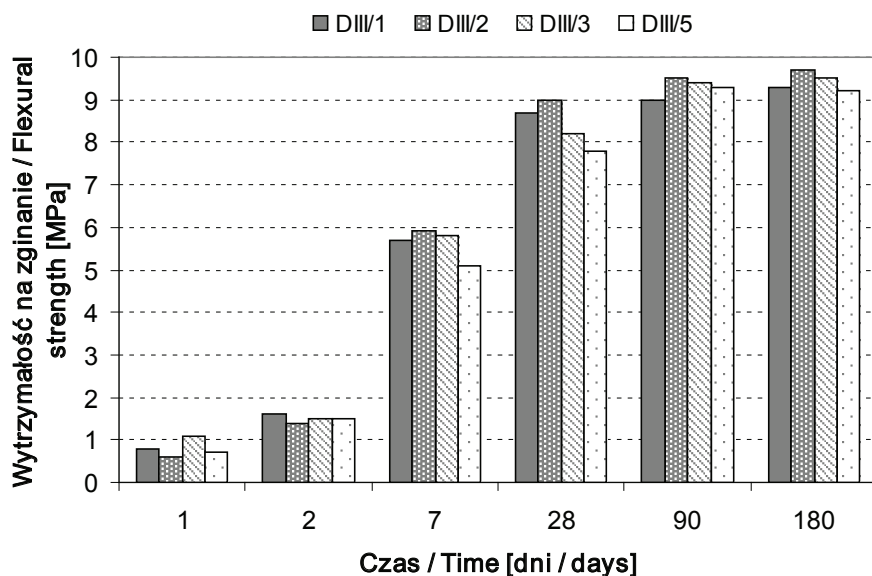
Fig. 6. Compressive strength of cements CEM III/A

Tablica 6 / Table 6

CIEPŁO HYDRATACJI CEMENTÓW PO 24 I 72 GODZINACH

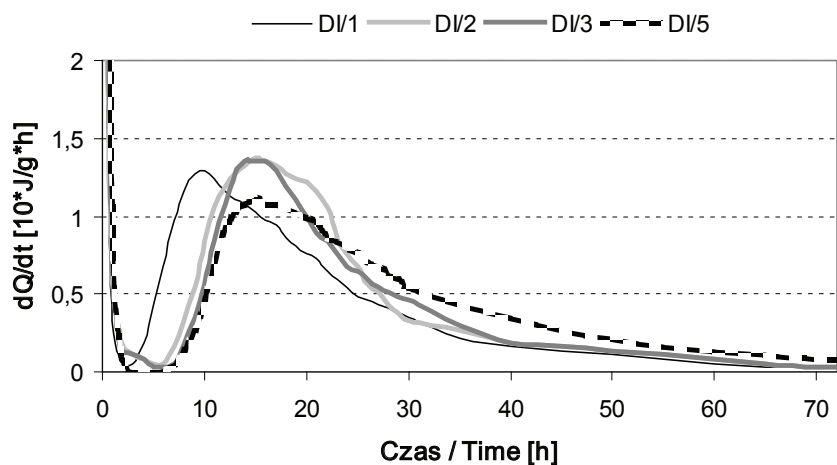
TOTAL HEAT EVOLVED AFTER 24 AND 72H HYDRATION

Cement	Ciepło hydratacji po 24h Heat evolved after 24 h [J/g]	Ciepło hydratacji po 72h Heat evolved after 72h [J/g]
DI/1	211	285
DI/2	210	298
DI/3	206	303
DI/5	182	322
DIII/1	-	98
DIII/2	-	106
DIII/3	-	101
DIII/5	-	110



Rys. 7. Wytrzymałość na zginanie cementów CEM III/A

Fig. 7. Flexural strength of cements CEM III/A



Rys. 8. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementów CEM I z różną zawartością odpadu.

Fig. 8. Rate of hydration heat evolution of cements CEM I with different calcium sulfate(IV) addition

analogicznie jak wytrzymałości na ściskanie. Po dłuższym czasie twardnienia, w przypadku cementów CEM I nie nastąpiła poprawa podobnie do wytrzymałości na ściskanie i ich zrównania z cementem referencyjnym. Niezależnie od czasu twardnienia, różnica wytrzymałości utrzymuje się na poziomie 10% i nie zależy od ilości gipsu zastąpionego odpadem.

5) W przypadku cementów CEM III/A zmniejszenie wytrzymałości na zginanie spowodowane zastąpieniem gipsu odpadem jest mniejsze. Zastąpienie odpadem jedynie części gipsu, już po siedmiu dniach dojrzewania cementy te wykazują wytrzymałość na zginanie równą cementowi odniesienia.

6) Kilkoprocentowa zawartość chloru w odpadach z odsiarczania spalin metodą półsuchą ogranicza jego zastosowanie do produk-

tion period, even at low gypsum replacement by the waste from the flue gas desulphurization in semi-dry installation. As higher waste material content as longer the induction period, though this effect is not strictly proportional for the CEM I type cements. One can notice that after the maximum on the heat evolution curve – at 24h hydration - the heat evolution is quite intense as the percentage of gypsum replacement is higher. This effect is particularly clear in case of CEM III/A series. Therefore, after 72h hydration the reference with gypsum only reveal the lowest total heat evolved value. In such a way the amount of heat evolved increases with the waste material content and the cements with 100% gypsum replacement show the highest heat evolved values (table 6).

4. Summary

1) The cements with total or partial gypsum replacement by the waste from the flue gas desulphurization in a semi-dry installation reveal longer induction period on the heat evolution curve, as well as retarded setting.

2) The partial gypsum replacement by the waste from the flue gas desulphurization in a semi-dry installation has no detrimental effect on the water demand and consistence of mortars. The increase of water demand is found at total gypsum replacement by this waste material. This effect is much less pronounced in the case of CEM III/A cements.

3) The cements with an addition of waste from the flue gas desulphurization reveal slower strength development at very early age of maturing; however, their strength after 2 and 28-days maturing is similar to the strength of reference cement or even higher. Particularly evident growth of compressive strength is found in the case of CEM III/A type cements, that is the cement with the ground granulated blast furnace slag.

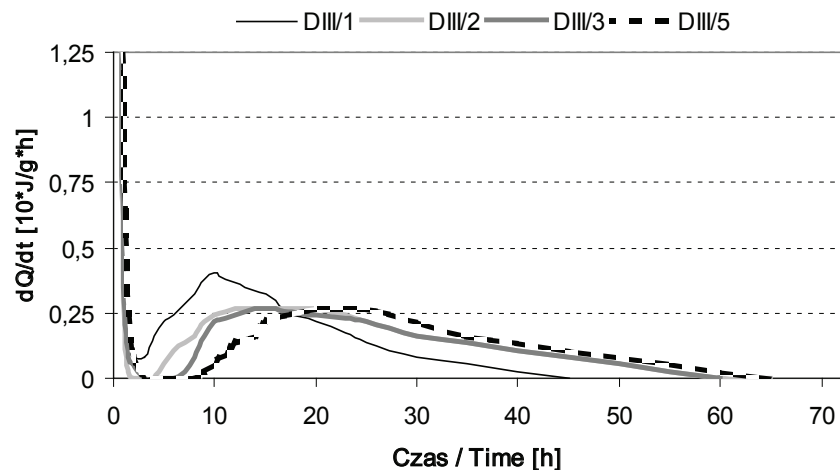
4) The flexural strength development at early age of hardening is slower in the case of cements with gypsum replacement, analogously as it is observed for the compressive strength values. After longer maturing the flexural strength of CEM I cements is lower than the strength of reference material. The difference is about 10%, irrespectively on the percentage of gypsum replacement.

5) In the case of CEM III/A cements the reduction of flexural strength is less visible. After 7-days maturing the flexural strength attains the strength values of reference material.

cji cementów. Z uwagi na wymagania normy EN 197-1 dodatek odpadu zastępującego gips musiałby być ograniczony do 10-20%, to znaczy do około 1% cementu. Większy udział odpadu można rozważać jedynie w przypadku cementów hutniczych.

Literatura / References

- [1] F. W. Locher, Hydration of Pure Portland Cements. 7th ICCI Paryż, tom IV, 49-55, Paryż 1980.
- [2] H. Shiino, T. Yasue, Y. Arai, Effect of Calcium Sulfite on Setting of Portland Cement, Gypsum and Lime Nr 188, 17-26 (1984).
- [3] H. Motzet, H. Pöllmann, Synthesis and characterization of sulfite-containing AFm phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Cem. Concr. Res. **29**, 1005-1011 (1999).
- [4] M. Gawlicki, A. Łagosz, J. Małolepszy, Utilization of Fly Ashes Containing Calcium Sulfite in Cement Production, Proc. of the 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, Vol. 3. 3 ii 089, 1997.
- [5] T. Yasue, M. Mihara, Y. Arai, Synthesis and Characteristics of New Compound in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_3\text{-nH}_2\text{O}$, Gypsum and Lime nr. 173, 5-15 (1981).
- [6] W. Bloss, I. Odler, Über die Möglichkeiten des Einsatzes von Calciumsulfid zur Regelung des Portlandzementstarrens, TIZ Fachberichte vol. 106, Nr 9, 644-647 (1982).
- [7] A. Łagosz, J. Małolepszy, Effect of calcium sulphite hemihydrate or its mixture with calcium sulphate dihydrate on the properties of cements containing various contents of C_3A , 14. Ibausil, tom 1, 465-474 Weimar, 2000.
- [8] M. Gawlicki, A. Łagosz, J. Małolepszy, Wykorzystanie popiołów lotnych zawierających siarczyn wapnia do produkcji cementu, Materiały II Konferencji Ceramicznej – Zakopane 1997, Wydawnictwo: Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, 133-140, Kraków 1997.
- [9] A. Łagosz, J. Małolepszy, Wpływ półwodnego siarczynu wapnia na proces hydratacji i właściwości cementu, III Konferencja Naukowo – Techniczna, Mogilany, 2000.
- [10] A. Łagosz, J. Małolepszy, Tricalcium aluminate hydration in the presence of calcium sulfite semihydrate, Materiały XII seminarium francusko-polskiego „Reaktywność ciał stałych”, Polski Biuletyn Ceramiczny/Polskie Towarzystwo Ceramiczne; Prace Komisji Nauk Ceramicznych-PAN, O w Krakowie, Ceramika; pod redakcją K. Przybylskiego, Kraków, 20–21.06.2000: vol. 61, 77-84, 2000.
- [11] A. Łagosz, J. Małolepszy, Hydration rate of C_3A /alite in the presence of $\text{CaSO}_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ in the light of aqueous phase composition, Materiały konferencji “Science of cement and concrete: Kurdowski Symposium”; ed. W. Kurdowski, M. Gawlicki, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 57-65, Kraków, 20–21.06.2001.
- [12] A. Łagosz, J. Małolepszy, Hydration of an alite/tricalcium aluminate mixture in the presence of calcium sulphite hemihydrate, Silicates Industriels 67, 81-87 (2002).
- [13] A. Łagosz, J. Małolepszy, Tricalcium aluminate hydration in the presence of calcium sulfite hemihydrate, Cem. Concr. Res., **33**, 333-339 (2003).
- [14] A. Łagosz, J. Małolepszy, Tricalcium aluminate hydration in the presence of different amounts of calcium sulphite hemihydrate,



Rys. 9. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementów CEM III/A z różną zawartością odpadu.

Fig. 9. Rate of hydration heat evolution of cements CEM III/A with different calcium sulfate(IV) addition.

6) The applicability of the waste from the flue gas desulphurization in semi-dry installation is limited in cements because of the chlorine content on the level of a few percent (see the EN 197-1 standard). Therefore the addition of this waste as gypsum replacement should be limited to 10-20%, it means 1% by mass of cement. Higher percentage of the waste from flue gas desulphurization could be considered only in the case of metallurgical cements.

- Annales de Chimie Science des Materiaux, (13th French-Polish Seminar on Reactivity of Solids, Cluny, 3-5.09.2002, eds. G. Bertrand, M. Lambertin, K. Przybylski), 28, no. 1, 27-34 (2003).
- [15] A. Łagosz, J. Małolepszy, S. Garrault, Hydration of tricalcium aluminate in the presence of various amounts of calcium sulphite hemihydrate: conductivity tests, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1016-1022 (2006).
- [16] A. Łagosz, C₃A hydration in the mixture with CaSO₄·2H₂O and CaSO₃·0,5H₂O, *Materiały XIV seminarium francusko-polskiego „Reaktywność ciał stałych”*. Polski Biuletyn Ceramiczny/Polskie Towarzystwo Ceramiczne; Prace Komisji Nauk Ceramicznych-PAN, O w Krakowie, Ceramika; pod redakcją K. Przybylskiego, Kraków, 4–6.07.2005: vol. 92, 265-274, 2005.
- [17] Ren Ailing, Guo Bin, Ma Yuxiang, Zhu Zhe., Zhu Tingyu, Effects of calcium sulfite on retarding of cement, *Proceedings of the 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, IEEE*, 1-5, Pekin, 2009.
- [18] Wen Xiaodong, Xie Dongdong, Yi Yong, Xu Zhangjie, Effect of desulfurization ash with different Calcium Sulfite content on performance of cement based materials, *Adv. Mat. Res.*, vols. 250-253, 1054-1057 (2011). 10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.1054.
- [19] Ailing Ren, Zhe Zhu, Bin Guo, Fengqing Zhao, Tingyu Z., Semidry flue gas desulphurization ash as set retarders in portland cement, *International Conference on Energy and Environment Technology, IEEE*, 515-518, Guilin, 2009.
- [20] J. P. Bayoux, M. Testud, B. Espinosa, Thermodynamic approach to understand the CaO-Al₂O₃-SO₃ system, 9th ICCO Dehli, tom II, 164-169, Dehli 1993.
- [21] A. Łagosz, Wpływ półwodnego siarczynu wapnia na proces hydratacji cementu, *Rozprawa doktorska*, Kraków, 1999.
- [22] Gong Guo-zhuo, Ye Shu-feng, Li Jin-hong, Yang Wen-fen, Xie Qiang: Study on CaSO₃ and CaO as additives of slag cements, *Adv. Mat. Res.*, vols. 634-638, 297-301, (2013). 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.297.
- [23] W. Bloss, Verrendung eines Gemishes aus Kalziumsulfid-Halbhydrat und Kalziumsulfat Dihydrat für die Herstellung von Zement, Patent RFN Nr 303756.
- [24] F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Zement – Kalk – Gips, **33**, 271 (1980).
- [25] W. Brylicki, J. Małolepszy, A. Łagosz, Właściwości fizykochemiczne odpadów powstających w metodzie półsuchej odsiarczania gazów i kierunki ich wykorzystania, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **5**, nr. 10, 835-847 (1998).
- [26] S. Grzeszczyk, Spoiwa z popiołów lotnych i odpadów z odsiarczania spalin metodą półsuchą, *Cement Wapno Beton*, **62**, 8-12 (1995).
- [27] W. Brylicki, Ocena możliwości utylizacji i bezpiecznego deponowania odpadu z półsuchej metody odsiarczania gazów DRYPAC, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/O Kraków, Ceramika*, t. 54, 479-487, 1997.
- [28] A. Garbacik, J. Spyrka, Wykorzystanie do produkcji cementu odpadów z odsiarczania spalin z energetyki, *Cement Wapno Beton*, **67**, 8-14, (2000).
- [29] M. Gawlicki, W. Roszczynialski, Zmiany w technikach spalania paliw i odsiarczania a wykorzystywanie odpadów elektrownianych w przemyśle materiałów wiążących, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/O Kraków, Ceramika*, t. 66, 393-401, 2001.
- [30] M. Plaskacz-Dziuba, R. Buczkowski, B. Gliński, Analiza fizykochemiczna odpadu z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą w elektrowni przemysłowej w Janikowie, *Inżynieria Ekologiczna*, vol. 38, 91-105, (2014).