

Wpływ absorpcji popiołów ze spalania paliw wtórnych na proces klinkieryzacji i aktywność hydrauliczną cementowego klinkieru portlandzkiego

The influence of fly ash absorption from secondary fuels combustion on clinkering process and hydraulic activity of Portland cement clinker

1. Wprowadzenie

Zagadnienie oddziaływania paliw wtórnych, stosowanych coraz powszechniej w przemyśle cementowym, na jakość klinkieru jest przedmiotem szczególnego zainteresowania. W Polsce, w ciągu ostatnich lat, wykorzystanie paliw wtórnych wzrosło od 4% ekwiwalentu energetycznego węgla w 2002 r. do blisko 45% w roku 2011, a w niektórych zakładach nawet przekracza 70% (1, 2). Przemysł cementowy w Polsce wykorzystuje wszystkie rodzaje paliw wtórnych, wymienianych jako przydatne do stosowania w przemyśle (3). Są to:

- materiały roślinne, w tym wióry drzewne, słoma, łupiny i inne włókna roślinne,
- drewno, trociny i biomasa z upraw,
- odpady zwierzęce,
- komunalne osady ściekowe,
- odpady papiernicze i makulatura,
- koks porafinacyjny.

Duże zróżnicowanie jakości paliw oraz wzrastający stopień zastępowania klasycznych paliw technologicznych wpływa na proces klinkieryzacji i jakość klinkieru. Literatura przedmiotu oraz doświadczenia przemysłowe (4-10) wymieniają szereg czynników negatywnych stosowania paliw wtórnych w przemyśle cementowym, do których można zaliczyć oddziaływanie chloru, fosforu, siarki, alkaliów oraz metali ciężkich. Paliwa wtórne mogą zawierać duże ilości tych składników, związku z czym mogą niekorzystnie oddziaływać zarówno na proces wytwarzania klinkieru, emisję szkodliwych związków do atmosfery oraz pogarszać jakość cementu (6, 10).

Analizując liczne prace badawcze dotyczące wpływu różnych pierwiastków i związków na proces klinkieryzacji i jakość klinkieru można stwierdzić, że szczególnie dużo uwagi poświęcono wpły-

1. Introduction

The effect of secondary fuels, commonly used in the cement industry, on clinker quality is a subject of special interest. In recent years. In Poland the use of secondary fuels increased from 4% of hard coal energetic equivalent in 2002 up to close to 45% in 2011, and in some cement plants its even exceeding 70% (1, 2). All types of secondary fuels, considered useful for the industry, are used in the cement industry in Poland (3). These are:

- vegetable materials, including wood chips, straw, shells and other vegetable fibers,
- wood, sawdust and biomass from crops,
- animal waste,
- communal sewage sludge,
- paper waste,
- pet-coke.

Large quality variations of fuels and increasing replacing ratio of classic technological fuels influences on clinkering process and quality of clinker. Several negative factors of secondary fuels use in the cement industry are mentioned in literature and in industrial experience (4-10). This includes influence of chlorine, phosphorus, sulphur, alkalis and heavy metals.

Secondary fuels may contain large amounts of these constituents, thus they may have harmful influence on clinker production process, emission of pollutants into the atmosphere and quality of cement (6, 10).

The lecture of many papers concerning the influence of different elements and compounds on clinkering process and clinker quality leads to the statement that special attention was given to influence of three metals: Cr, Ni and Zn (11-18). Bardolini et al. (15), among others, indicated for instance that Zn has positive influence on clinkering process, however, already around 0.3% of ZnO in

wowi trzech metali: Cr, Ni i Zn (11-18). Między innymi Bardolini i in. (15) stwierdzili, że Zn wpływa korzystnie na proces klinkieryzacji, niemniej jednak zawartość już około 0,3% ZnO w klinkierze zmniejsza wytrzymałość cementu po 28 dniach twardnienia. Potwierdziło to tezę wysuniętą przez Murata i Sorrentino (16) o obniżaniu wytrzymałości cementu wraz ze wzrostem dodatku ZnO. Odler i Schmidt (17) badając wpływ ZnO na powstawanie faz klinkierowych, wykazali, że wraz ze wzrostem dodatku Zn wzrasta ilość fazy C_3S i C_4AF . Ostatnie badania Matusiewicza i in. (18) dowiodły, że nawet do zawartości 0,6% ZnO w klinkierze nie odnotowuje się niekorzystnego wpływu na właściwości cementu. Badania klinkierów laboratoryjnych oraz przemysłowych zawierających duże ilości ZnO wykazały możliwość powstawania nowej fazy glinocynkanu wapnia, jednak bez negatywnych oddziaływań na proces wiązania i twardnienia cementu.

Podobnie jak ZnO, optymalne stężenie P_2O_5 wpływa korzystnie na proces klinkieryzacji, a ten ostatni również na właściwości cementu (19). Według Jeszowa (20) zawartość większa od 0,3% wpływa niekorzystnie na proces wiązania i twardnienia cementu. Nurse (21) natomiast podaje, że dopuszczalna zawartość P_2O_5 w klinkierze może wynosić nawet 2,5%. Ujemne działanie dużej zawartości P_2O_5 polega na rozkładzie alitu i zmniejszeniu jego zawartości w klinkierze (22). Przy zawartości 1% P_2O_5 , ilość alitu maleje o 9,9%, co wpływa na pogorszenie aktywności hydraulicznej cementu (20). Cement uzyskany z tego klinkieru ma przede wszystkim mniejszą wytrzymałość wczesną (19).

W niniejszym artykule przedstawiono badania dotyczące wpływu popiołów ze spalania paliw wtórnych, wytworzonych z osadów ściekowych z dodatkiem mączki mięsno-kostnej, trocin oraz mułu węglowego, na procesie spiekania i właściwości klinkierów portlandzkich.

2. Materiały do badań

Wpływ absorpcji popiołów z paliw wtórnych na proces klinkieryzacji i jakość klinkieru badano na podstawie ich zawartości z wybranych paliw wtórnych. Jako paliwo wtórne w badaniach zastosowano mieszaninę osadów ściekowych z mułkiem węglowym, mączką mięsno-kostną lub trocinami. Przyjęto udział paliwa wtórnego, odpowiadający 10% ekwiwalentowi energetycznemu węgla kamiennego. Program badawczy obejmował otrzymywanie w skali laboratoryjnej klinkierów z mieszaniny surowcowej skorygowanej dodatkiem popiołów w ilości odpowiadającej absorpcji popiołu z paliwa wtórnego i węgla kamiennego. Ten dodatek oszacowano w oparciu o zawartość popiołu w tym wieloskładnikowym paliwie wtórnym.

Badaniom poddano następujące 4 mieszaniny surowcowe:

- Zestaw wzorcowy A-0 – skorygowany wyłącznie popiołem z węgla kamiennego,
- Zestaw A-1 – skorygowany popiołem z węgla kamiennego oraz paliwa z osadów ściekowych i mułu węglowego – paliwo PBS,
- Zestaw A-2 – skorygowany popiołem z węgla kamiennego

clinker decreases compressive strength of cement after 28 days of hardening. It confirmed the hypothesis of Murat and Sorrentino (16) regarding the decrease of cement strength with increase of ZnO addition. Odler and Schmidt (17), investigating the influence of ZnO on formation of clinker phases, found that the contents of C_3S and C_4AF phase are increasing with increase of Zn addition. Recent experiments of Matusiewicz et al. (18) proved that there is no negative ZnO influence on cement properties, even up to 0.6% of its content in clinker. Examinations of laboratory and industrial clinkers, containing large amounts of ZnO, indicated possibility of formation of new phase, i.e. calcium aluminozincate, however, without negative effects on cement setting and hardening. Similarly as ZnO, optimum concentration of P_2O_5 positively affects the clinkering process, thus also the cement properties (19). However, according to Jeszow (20) P_2O_5 content above 0.3% is unfavorable on setting and hardening processes of cement. On the other hand, Nurse (21) states that permissible P_2O_5 content in clinker may be even 2.5%. Disadvantage of high contents of P_2O_5 is connected with alite decomposition and decrease of its content in clinker (22). The alite content decreases by 9.9% with 1% of P_2O_5 , what may negatively influence on cement hydraulic activity (20). Cement obtained from such clinker is characterized by lower early strengths (19).

In the paper investigations concerning the influence of fly ashes from combustion of secondary fuels from sewage sludge with addition of meat and bone meal, sawdust and coal silt, on clinkering process and properties of Portland clinkers were presented.

2. Materials

The influence of absorption of fly ashes from secondary fuels on clinkering process and clinker quality was analyzed, based on their content from chosen secondary fuels. A mix of sewage sludge with coal silt, meat and bone meal and sawdust was used in these investigations. The content of secondary fuel was corresponding to 10% of hard coal energetic equivalent. The research included laboratory scale synthesis of clinkers from raw mix, which was corrected by fly ash addition. The addition was equal to absorption of fly ash from secondary fuel and hard coal. This addition was estimated based on the fly ash content in this multicomponent secondary fuel.

The following 4 raw mixes were investigated:

- Reference raw mix A-0 – corrected only by fly ash from hard coal,
- Raw mix A-1 – corrected by fly ash from hard coal and fuel from sewage sludge and coal silt – PBS fuel
- Raw mix A-2 – corrected by fly ash from hard coal and fuel from sewage sludge and meat and bone meal – PBM fuel,
- Raw mix A-3 – corrected by fly ash from hard coal and fuel from sewage sludge and sawdust – PBT fuel.

Industrial raw meal was used as a main constituent of the raw mix. This raw meal was supplied by one cement plant. Its chemical

oraz paliwa z osadów ściekowych i mączki mięsno-kostnej – paliwo PBM,

- Zestaw A-3 – skorygowany popiołem z węgla kamiennego oraz paliwa z osadów ściekowych i trocin – paliwo PBT.

Podstawową mieszaniną surowcową był przemysłowy zestaw surowcowy, którego skład chemiczny podano w tabelicy 1. Został on dostarczony przez jedną cementownię. W tabelicy tej zestawiono również składy chemiczne popiołów z węgla kamiennego oraz z paliw z osadów ściekowych.

Zawartości pierwiastków śladowych w popiołach, oznaczone za pomocą spektrometru emisyjnego ICP Plasma 400 z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, podano w tabelicy 2. Wartość opałową węgla kamiennego oraz paliw z osadów ściekowych podano w tabelicy 3.

Wielkość absorpcji popiołu do korekcji zestawów surowcowych ustalono przy następujących założeniach:

- zużycie ciepła w procesie produkcji klinkieru – 3 770 kJ/kg,
- wartość opałowa paliw i zawartość popiołu w paliwach (tabelica 3),
- udział paliwa z osadów ściekowych na poziomie 10% zużycia ciepła w piecu, to jest 377 kJ/kg.

Odpowiednio wielkość absorpcji (a) popiołów z paliw z osadów obliczono według wzoru (24):

$$a = \left(\frac{Q_w}{W_{dw}} \cdot A_w \right) + \left(\frac{Q_{p.a}}{W_{d pa}} \cdot A_{p.a} \right)$$

gdzie:

Q_w – ciepło spalania węgla, kJ/kg klinkieru

Tabelica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W POPIOŁACH

CONTENT OF TRACE ELEMENTS IN FLY ASH

Pierwiastek Element	Popiół z paliwa / Fly ash from fuel			
	Węgiel kamienny Hard coal	PBS	PBM	PBT
	mg/kg			
As	<10	<10	<10	<10
Cr	122	59	43	60
Zn	169	202	360	651
Cd	2	5	3	13
Pb	100	31	34	53
Co	58	<0,2	<0,2	<0,2
Ni	110	63	51	79
V	245	139	17	32
Cu	98	205	223	394
Sr	464	852	754	1256
Ba	1182	1028	368	683

Tabelica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MAŁKI SUROWCOWEJ, POPIOŁU Z WĘGLA KAMIENNEGO I PALIW Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MEAL, FLY ASH FROM HARD COAL AND FLY ASHES FROM SEWAGE SLUDGE FUELS

Składnik Constituent	Mąka surowcowa Raw meal	Popiół z paliwa / Fly ash from fuel			
		Węgiel kamienny Hard coal	PBS	PBM	PBT
Strata prażenia Loss on ignition	35,5	0	0	0	0
CaO	42,9	6,96	25,82	42,35	38,33
SiO ₂	12,49	45,50	29,35	17,88	21,78
Al ₂ O ₃	3,70	23,58	17,07	4,04	4,92
Fe ₂ O ₃	1,99	8,62	8,41	7,08	11,80
MgO	0,75	2,63	< 0,01	0,95	1,15
Na ₂ O	0,11	–	0,70	1,11	0,36
K ₂ O	0,18	–	1,94	1,25	1,03
SO ₃	0,11	3,53	12,10	0,50	7,37
P ₂ O ₅	0,07	0,11	4,90	27,36	17,68

composition is presented in Table 1. Chemical compositions of fly ashes from hard coal and fuels from sewage sludge are also given in this Table.

Trace elements in fly ashes were determined by emission spectrometer with inductively induced plasma, using apparatus ICP Plasma 400. The results are presented in Table 2. Calorific value of hard coal and fuels from sewage sludge are presented in Table 3.

Fly ash absorption for correction of raw mixes was determined with the following assumptions:

- heat consumption for clinker production – 3 770 kJ/kg ,
- calorific value of fuels and fly ash content in fuels (Table 3),
- share of fuel from sewage sludge at the level of 10% of heat consumption in the kiln, 377 kJ/kg.

The absorption (a) of fly ashes from sludge was calculated according to the following equation respectively (24):

$$a = \left(\frac{Q_w}{W_{dw}} \cdot A_w \right) + \left(\frac{Q_{p.a}}{W_{d pa}} \cdot A_{p.a} \right)$$

where:

Q_w – heat from coal combustion, kJ/kg of clinker

$Q_{p.a}$ – heat from waste fuel combustion, kJ/kg of clinker

W_{dw} – coal calorific value, kJ/kg,

$W_{d pa}$ – secondary fuel calorific value, kJ/kg,

A – fly ash content, % by mass.

Calculated absorption, i.e. fly ash contents in clinker are given in Table 4.

Raw mixes were obtained by careful mixing of raw meal with proper addition of fly ash from fuels, in proportions given in Table 4. After

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI WĘGLA KAMIENNEGO I PALIW Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

PROPERTIES OF HARD COAL AND FUELS FROM SEWAGE SLUDGE

Parametr / Parameter	Węgiel kamienny Hard coal	Rodzaj paliwa / Fuel type		
		PBS	PBM	PBT
Wartość opałowa / Calorific value, kJ/kg	28670	19300	14590	14530
Zawartość popiołu / Fly ash content, % s.m.	8,18	27,26	33,72	20,36
Zawartość siarki S / Sulphur content S, % s.m.	–	1,16	0,68	0,65
Zawartość chloru Cl / Chlorine content Cl, % s.m.	–	0,06	0,02	0,03

Tablica 4 / Table 4

WYLICZONA ZAWARTOŚĆ POPIOŁU W ZESTAWACH SUROWCOWYCH

CALCULATED FLY ASH CONTENT IN RAW MIXES

Składnik / Constituent	Zestaw surowcowy / Raw mix			
	Zestaw / Raw mix A-0	Zestaw / Raw mix A-1	Zestaw / Raw mix A-2	Zestaw / Raw mix A-3
	Absorpcja popiołu w klinkierze / Fly ash absorption in clinker, % masy / by mass			
Popiół z węgla kamiennego / Fly ash from hard coal	1,08	0,97	0,97	0,97
Popiół z paliwa PBS / Fly ash from PBS fuel	–	0,53	–	–
Popiół z paliwa PBM / Fly ash from PBM fuel	–	–	0,87	–
Popiół z paliwa PBT / Fly ash from PBT fuel	–	–	–	0,53
Suma absorpcji popiołów A / Total absorption of fly ashes A	1,08	1,50	1,84	1,50

Q_{pa} – ciepło spalania paliwa z odpadów, kJ/kg klinkieru

W_{dw} – wartość opałowa węgla, kJ/kg,

W_{dpa} – wartość opałowa paliwa wtórnego, kJ/kg,

A – zawartość popiołu, % masy.

Wyliczone wartości absorpcji popiołu w klinkierze zestawiono w tablicy 4.

Zestawy surowcowe uzyskano mieszając dokładnie mąkę surowcową z odpowiednim dodatkiem popiołów z paliw, w proporcjach podanych w tablicy 4. Po uśrednieniu materiał pastylkowany i wygrzewano 1 godzinę w temperaturze 900°C, w celu rozkładu CaCO_3 . Tak uzyskane próbki prażono w temperaturze 1450°C przez 30 minut, otrzymując klinkiery.

3. Analiza i omówienie wyników badań

3.1. Spiekalność zestawów surowcowych

Spiekalność zestawów surowcowych z dodatkiem popiołu z badanych paliw wtórnych, oceniano na podstawie wartości wskaźnika spiekalności K1450 (25). Wskaźnik ten uwzględnia pomiar podatności do klinkieryzacji mąki surowcowej na podstawie zawartości wolnego wapna w próbce wygrzewanej w temperaturze 1450°C przez 30 minut. We wzorze służącym do obliczenia wskaźnika spiekalności K1450 uwzględniony jest skład chemiczny klinkieru. Wzór ten ma postać (25):

homogenization the material was pressed to form tablets, which then were heated at 900°C for 1 hour to decompose CaCO_3 . Prepared in such a way samples were burnt at 1450°C for 30 minutes to produce clinkers.

3. Analysis and discussion of results

3.1. Burnability of raw mixes

Burnability of raw mixes with addition of fly ash from tested secondary fuels was evaluated based on K1450 burnability index (25). This index includes direct determination of raw meal clinkering ability by determination of free lime in raw meal after heating at 1450°C for 30 minutes. The chemical composition of clinker is included in the equation for calculation of K1450 burnability index. The equation is as follows (25):

$$K1450 = \frac{1000}{3,07\Delta^*} \ln \left(\frac{[C] + \Delta^*}{[Co] + \Delta^*} \cdot \frac{[Co]}{[C]} \right)$$

where:

$[Co] = \text{CaO} - 1.87\text{SiO}_2 - 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$; content of oxides in raw meal calculated to calcinated state,

$[C]$ = free lime after 30 minutes at 1450°C,

$\Delta^* = 2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$; content of oxides in raw meal calculated for calcinated state.

Evaluation rules of raw meal burnability, based on K1450 index, are presented in Table 5.

$$K1450 = \frac{1000}{3,07\Delta^*} \ln\left(\frac{[C] + \Delta^*}{[Co] + \Delta^*} \cdot \frac{[Co]}{[C]}\right)$$

gdzie:

$[Co] = CaO - 1,87SiO_2 - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3$; przy czym CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ oznaczają zawartości tlenków w mące surowcowej w przeliczeniu na stan wyprażony,

$[C] = \text{wolne wapno po 30 minutach prażenia próbek w temperaturze } 1450^\circ C$,

$\Delta^* = 2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 - CaO$; przy czym CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ oznaczają zawartości tlenków w mące surowcowej w przeliczeniu na stan wyprażony.

Zasady oceny spiekalności mąki surowcowej w oparciu o wskaźnik spiekalności K1450 podano w tablica 5.

Wyniki oznaczeń wolnego wapna (CaO_{wolne}) wykonane metodą glikolową oraz wyniki obliczeń wskaźnika spiekalności K1450, z podaniem oceny spiekalności zestawiono w tablicy 6.

W oparciu o wyniki badań można stwierdzić, że spiekalność mieszaniny surowcowej A-0, czyli zestawu wzorcowego, wyraźnie przekracza wartość 140, którą według współczynnika spiekalności K 1450 określa się jako wybitną. Taka podatność do klinkieryzacji zestawu wynika z jakości surowców do produkcji klinkieru, w której stosowane są naturalne surowce kredowe; wapień i margiel. Korekcja zestawu dodatkiem popiołu z paliw z osadów ściekowych nie pogarsza spiekalności badanej mieszaniny surowcowej. Zawartość wolnego wapna w klinkierach prażonych w 1450°C jest zbliżona, a współczynnik spiekalności K1450 dla zestawu A-2, z dodatkiem popiołu z paliwa PBM, jest większy niż w przypadku zestawu wzorcowego A-0.

Poprawa spiekalności zestawu A-2 wiąże się prawdopodobnie z większą zawartością fosforu w tym zestawie surowcowym (tablica 7). Jony PO₄³⁻, podobnie do siarki, zmniejszają lepkość stopu klinkierowego, co sprzyja procesowi klinkieryzacji (19, 23, 26).

Tablica 6 / Table 6

ZAWARTOŚĆ WOLNEGO WAPNA I WSKAŹNIKI SPIEKALNOŚCI ZESTAWÓW SUROWCOWYCH Z DODATKIEM POPIOŁÓW Z PALIW Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

CONTENT OF FREE LIME AND BURNABILITY INDEXES OF RAW MIXES WITH ADDITION OF FLY ASHES

Składnik / Constituent	Rodzaj zestawu surowcowego / Raw mix type			
	Zestaw / Raw mix A-0	Zestaw / Raw mix A-1	Zestaw / Raw mix A-2	Zestaw / Raw mix A-3
	Udział składnika / Constituent content, % masy / by mass			
CaO _{wolne/free}	0,65	0,66	0,64	0,71
[Co]	9,2965	9,3754	9,6905	9,6844
[C]	0,65	0,66	0,64	0,71
Δ*	2,763	2,7655	2,446	2,470
K 1450	165	164	180	168
Ocena spiekalności na podstawie tablicy 5 Burnability evaluation according to table 5	Wybitna / Excellent (>140)			

Tablica 5 / Table 5

ZASADY OCENY WSKAŹNIKA SPIEKALNOŚCI K1450 (25)

EVALUATION RULES OF K1450 BURNABILITY INDEX (25)

Wartość wskaźnika Index value	Zdolność do klinkieryzacji Ability for clinkerization
0-30	bardzo słaba / very low
30-45	Słaba / low
45-70	umiarkowana / moderate
70-100	dobra / good
100-140	bardzo dobra / very good
>140	wybitna / excellent

The results of free lime (CaO_{free}), determined by glycol method, as well as results of K1450 burnability index calculations with evaluation of burnability, are presented in Table 6.

Based on obtained results it can be stated that burnability of A-0 raw mix, i.e. reference, significantly exceeds the value of 140, which according to K1450 burnability index is defined as excellent. Such ability for clinkering results from good quality of raw materials for clinker production, in which natural limestone is used, i.e. chalk and marl. Correction of raw mix by addition of fly ash from sewage sludge does not worsen the burnability of tested raw mixes. The content of free lime in clinkers burnt at 1450°C is similar, while K1450 index of A-2 raw mix, with addition of fly ash from PBM fuel, is higher than that of A-0 reference raw mix. The burnability improvement of A-2 raw mix is probably related to higher phosphorus content in that raw mix (Table 7). PO₄³⁻ ions, similarly to sulphur, decrease the viscosity of clinker melt, what promotes clinkering process (19, 23, 26).

3.2. Chemical and phase composition of clinkers

Chemical composition of clinkers was determined by X-ray fluorescence and the results are presented in Table 7.

3.2. Skład chemiczny i fazowy klinkierów

Skład chemiczny klinkierów oznaczono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej, a wyniki podano w tablicy 7.

Obliczona metodą Bogue'a, zawartość alitu wynosiła we wszystkich klinkierach, ok. 62%, a zawartość belitu 9-10%. W substancji wypełniającej jest nieznacznie więcej C_3A .

Dobry stopień klinkieryzacji potwierdza mała zawartość wolnego wapna we wszystkich klinkierach w przedziale 0,6-0,7% (tablica 7).

Zamieszczone w tablicy 7 wyniki potwierdzają zróżnicowaną zawartość P_2O_5 w wypalonych klinkierach, zgodnie z ilością wprowadzaną z paliwem wtórnym. Największa zawartość P_2O_5 wynosząca 0,33% występuje w klinkierze A-2, a więc w klinkierze uzyskanym z zestawu z dodatkiem popiołu z paliwa PBM (paliwo z komunalnych osadów ściekowych i mączki mięsno-kostnej).

3.3. Zawartość metali ciężkich w klinkierach

Zawartość metali ciężkich w klinkierach oznaczono metodą spektrometrii emisyjnej. Uzyskane wyniki oznaczeń podano w tablicy 8. Zawartości metali ciężkich w klinkierach z dodatkiem popiołów z badanych paliw wtórnych są zbliżone, z wyjątkiem pewnego wzrostu stężenia Zn i Cr, w porównaniu do klinkieru wzorcowego A-0.

Tablica 8 / Table 8

ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W KLINKIERACH, mg/kg

CONTENT OF HEAVY METALS AND PHOSPHORUS IN CLINKERS, mg/kg

Pierwiastek Element	Rodzaj klinkieru / Clinker type			
	Klinkier / Clinker A-0	Klinkier / Clinker A-1	Klinkier / Clinker A-2	Klinkier / Clinker A-3
As	<10	<10	<10	<10
Cr	28	39	43	46
Zn	354	592	455	558
Cd	4	5	4	5
Pb	<2	<2	<2	<2
Co	<2	<2	<2	<2
Ni	21	20	22	22
Mo	<2	<2	<2	<2
V	57	71	61	59
Cu	28	22	18	17
Sr	1120	1179	1164	1148
Ba	174	201	169	176

Tablica 7 / Table 7

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY KLINKIERÓW

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CLINKERS

Składnik / Constituent	Rodzaj klinkieru / Clinker type			
	Klinkier / Clinker A-0	Klinkier / Clinker A-1	Klinkier / Clinker A-2	Klinkier / Clinker A-3
	Udział składnika / Component content, % masy / by mass			
CaO	65,82	65,60	65,58	65,66
SiO ₂	20,15	20,13	20,05	20,08
Al ₂ O ₃	6,68	6,58	6,51	6,52
Fe ₂ O ₃	3,26	3,27	3,27	3,28
MgO	1,21	1,19	1,20	1,20
Na ₂ O	0,18	0,20	0,19	0,19
K ₂ O	0,33	0,36	0,43	0,35
SO ₃	0,27	0,34	0,26	0,30
P ₂ O ₅	0,11	0,15	0,33	0,22
CaO wolne / free	0,65	0,66	0,64	0,71
Skład fazowy obliczony metodą Bogue'a / Phase composition (Bogue), % masy / by mass				
C ₃ S	62	62	63	62
C ₂ S	10	10	9	9
C ₃ A	12	12	12	12
C ₄ AF	10	10	10	10

The alite content for all clinkers, calculated according to Bogue method, was around 62%, while belite content was in the range of 9-10%. C_3A is slightly dominating in the interstitial matter.

Good clinkering degree is confirmed by low free lime content in all clinkers; its content is in the range of 0.6-0.7% (Table 7).

The results, presented in Table 7, prove different P_2O_5 content in clinkers, corresponding to the amount introduced by secondary fuel. The highest, 0.33% of P_2O_5 content was determined in A-2 clinker, i.e. in clinker produced from raw mix with addition of fly ash from PBM fuel.

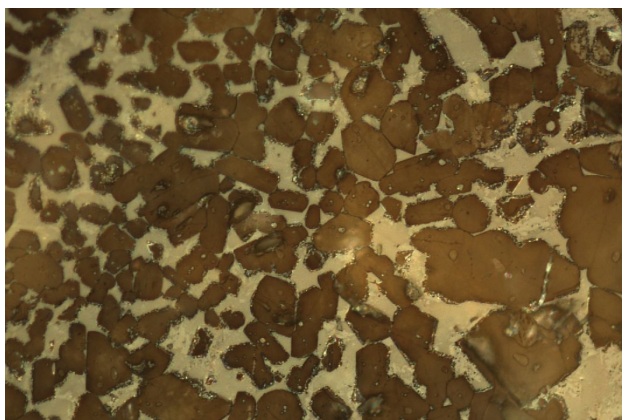
3.3. Content of heavy metals in clinkers

The heavy metals content in clinkers was determined by emission spectrometry method. The results are given in Table 8. The heavy metals contents in clinkers with addition of fly ash from tested secondary fuels are similar comparing to A-0 reference clinker, except slight increase of Zn and Cr concentration.

3.4. Microstructure of clinkers

Microstructure observations of clinkers under optical microscope have shown that distribution of clinker phases, as well as crystals habit and size are similar in all samples.

Microphotographs presenting average microstructure of phases microareas of two chosen clinkers as examples, are given in Figures 1 and 2.



Rys. 1. Przekiętna mikrostruktura klinkieru A-0 (powiêkszenie 200 x)

Fig. 1. Average microstructure of A-0 clinker (magnification 200 x)

3.4. Mikrostruktura klinkierów

Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury uzyskanych klinkierów pod mikroskopem optycznym. Ocenie poddano rozmieszczenie faz mineralnych klinkierów oraz pokrój i wielkość kryształów. Mikrografie przedstawiające przeciętną budowę i charakterystyczne mikroobszary w klinkierach pokazano na rysunkach 1 i 2.

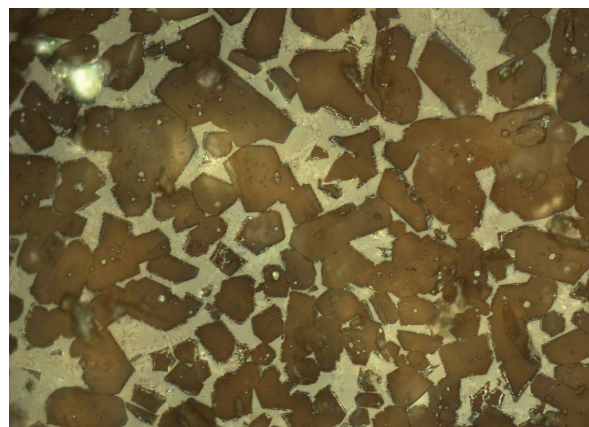
Wszystkie klinkiery miały zbliżoną mikrostrukturę do klinkieru wzorcowego. Fazę krzemianową stanowi głównie alit o drobnych wymiarach. W substancji wypełniającej, równomiernie rozmieszczonej, wyróżnia się faza ciemna złożona z glinianu trójwapieniowego.

3.5. Aktywność hydrauliczna klinkierów

Aktywność hydrauliczną klinkierów oceniano na podstawie badań ciepła hydratacji cementów. Badania wykonano przy wykorzystaniu mikrokalorimetrii izotermicznej. Wyznaczano szybkość i ilość wydzielonego ciepła w temperaturze 20°C, od chwili dodania do cementu wody i po 72 godzinach hydratacji.

Cementy do badań uzyskano mieląc klinkiery do tej samej powierzchni właściwej ok. 400 m²/kg, z dodatkiem 6% gipsu naturalnego. Wyniki badań podano w tablicy 9 oraz pokazano na rysunkach 3 i 4.

Badania ciepła hydratacji wykazały, że największe ciepło hydratacji wykazuje cement A-2, zawierający największą ilość fosforu P₂O₅ wynoszącą 0,33%, wprowadzanego do klinkieru z popiołem z paliwa wtórnego PBM, (paliwo z osadów ściekowych i mączki mięsno-kostnej). W porównaniu do cementu wzorcowego A-0 ciepło uwodnienia cementu A-2 jest większe po 41 godzinach twardnienia o 32 J/g, a po 72 godzinach o 50 J/g. Taki wzrost ilości wydzielanego ciepła świadczy o dużej aktywności hydraulicznej klinkieru i wytrzymałości cementu A-2. Uzyskane wyniki potwierdzają zależności cytowane w pracach kilku autorów, w których w przypadku korzystnej zawartości P₂O₅ stwierdza się wyraźny przyrost wytrzymałości cementów, po dłuższych okresach twardnienia (19, 21, 27).



Rys. 2. Przekiętna mikrostruktura klinkieru A-3 (powiêkszenie 200 x)

Fig. 2. Average microstructure of A-3 clinker (magnification 200 x)

Tablica 9 / Table 9

CIEPŁO HYDRATACJI CEMENTÓW

HEAT OF HYDRATION OF CEMENTS

Cement z klinkieru Cement from clinker	Czas / Time, h					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
wzorcowy / reference A-0	97	166	193	201	211	230
A-1	87	167	192	200	211	239
A-2	96	190	222	233	246	280
A-3	92	171	205	217	231	267

Alite crystals of small dimensions are the main silicate phase. Dark phase composed of tricalcium aluminate is distinguished in the equally distributed interstitial matter.

3.5. Hydraulic activity of clinkers

The hydraulic activity of clinkers was evaluated based on determinations of cements heat of hydration, using isothermal microcalorimetry. Both, rate and amount of heat evolved at 20°C was determined. The measurements period was up to 72 hours of reaction, since cement to water was added.

Cements were prepared by grinding of clinkers to the same specific surface area, around 400 m²/kg, with 6% addition of natural gypsum. The results are presented in Table 9 and in Figures 3 and 4.

The heat of hydration tests indicated that the highest heat has A-2 cement containing the highest P₂O₅ equal 0.33%, which was introduced to clinker with fly ash from PBM fuel.

After 41 and 72 hours of hardening the heat of hydration of A-2 cement is higher of 32 J/g and 50 J/g respectively, comparing to A-0 reference cement. Such increase of evolved heat should prove that A-2 clinker has hydraulic activity, which should found the relation in higher strength. Achieved results confirm the relationships found in papers, where for optimum P₂O₅ amounts

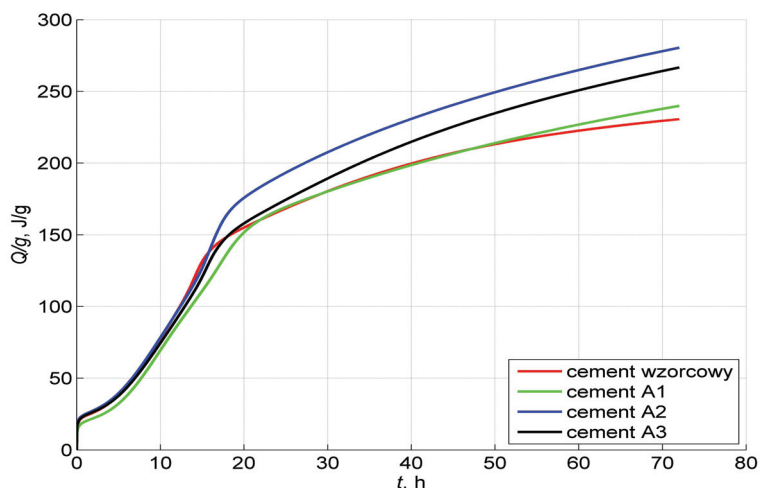
4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań można następująco ocenić wpływ popiołów z paliw wtórnych na proces klinkieryzacji oraz jakość klinkieru:

- Popioły ze spalania paliw z osadów ściekowych nie pogarszają procesu klinkieryzacji surowcowej do produkcji klinkieru portlandzkiego. Przy znakomitej spiekalności zestawu wzorcowego wypalanego z dodatkiem popiołu ze spalania węgla kamiennego, uzyskuje się poprawę spiekalności dla zestawu z największą ilością fosforu.
- Obserwacje mikroskopowe nie wykazały zauważalnego wpływu popiołów ze spalania paliw wtórnych na mikrostrukturę klinkierów.
- Badania ciepła hydratacji cementów z klinkierów produkowanych z dodatkiem popiołu z paliw z osadów ściekowych wykazały, że wzrost zawartości fosforu w klinkierze powoduje zwiększenie tego ciepła. Należy więc oczekiwać poprawy właściwości hydraulicznych klinkieru, zawierającego 0,33% P_2O_5 .
- Swierdzone zależności wpływu popiołów z paliw wtórnych, bogatych w fosfor na spiekalność i aktywności hydrauliczną klinkieru powinny być przedmiotem dalszych, szczegółowych badań, uwzględniających zwiększone ilości P_2O_5 wprowadzanych z paliwami wtórnymi. Szczególną uwagę należy zwrócić na paliwo PBM, które przy większym udziale będzie miało niekorzystny wpływ na właściwości cementu.

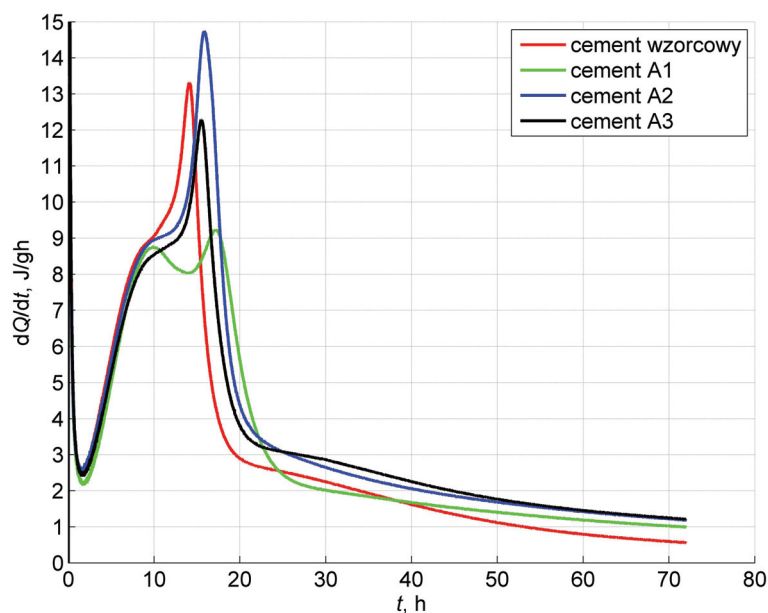
Literatura / References

1. Wydawnictwa Stowarzyszenia Producentów Cementu i Wapna – Współspalanie paliw w przemyśle cementowym zrównoważony rozwój, 2002.
2. Paliwa alternatywne w systemie gospodarki odpadami, IX Seminarium, Warszawa 18 maja 2011 r, Wydawnictwo SPC, Współspalania paliw alternatywnych w przemyśle cementowy.
3. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries May 2010.
4. L. M. Farag, H. M. Kamel, Effect of high intakes of chlorine, sulfur and on cement kiln operation. *Zement-Kalk-Gips*, vol. 47, **10**, 586 (1994).
5. CEMBUREAU. Sustainable cement production: Co-processing of Alternative Fuels and Raw Materials in the Cement Industry, January 2009.
6. M. A. Terezza, A. N. Scian, Burning wastes as an industrial resource. Their effect on Portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.* **30**, 137 (2000).
7. L. Opoczky, V. Gavel, Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. *International Journal of Mineral Processing* **74S**, 129 (2004).
8. M. Prisciandaro, G. Mazziotti, F. Veglio, Effect of burning supplementary waste fuels on the pollutant emissions by cement plants: a statistical analysis of process data, *Resources Conservation and Recycling* **39**, 161 (2003).



Rys. 3. Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła cementów z dodatkiem popiołów ze spalania paliw wtórnych

Fig. 3. Total amount of evolved heat of cements with addition of fly ash from secondary fuels combustion



Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła cementów z dodatkiem popiołów ze spalania paliw wtórnych

Fig. 4. Rate of heat evolution of cements with addition of fly ashes from secondary fuels combustion

significant cements strength gain after longer hardening period is documented (19, 21, 27).

4. Conclusions

Based on the experimental results the influence of fly ashes from secondary fuels on clinkering process and the hydraulic activity of Portland clinker can be evaluated as follows:

- Fly ashes from combustion of fuels from sewage sludge does not worsen the burnability of raw mix for Portland clinker pro-

9. J. A. Conesa, A. Galwez, M. Fernan, I. Martn-Gullon, R. Font, Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 585 (2008).
10. Air Emission and alternative fuels in the European Cement Industry, Cembureau February 2005.
11. D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1949 (1999).
12. D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Hardt, Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases. Part I. C_3S , *Cem. Concr. Res.*, **29**, 545 (1999).
13. D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Hardt, Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases. Part II. C_3A and C_4AF , *Cem. Concr. Res.*, **29**, 651 (1999).
14. G. Kakali, G. Parissakis, Investigation of the effect of zinc oxide on the formation of Portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, **25**, 79 (1995).
15. D. Bardolini, A. C. H. Baruah, P. Barkakati, P. C. H. Borthakur, Influence of ZnO on clinkierization and properties of VSK cement. *Cem. Concr. Res.*, **28**, 329 (1998).
16. M. Murat, F. Sorrentino, Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cem. Concr. Res.*, **28**, 329 (1998).
17. I. Odler, O. Schmidt, Structure and properties of Portland cement clinker dropped with zinc oxide. *Journal of American Ceramic Soc.*, **13**(1980).
18. A. Matusiewicz, A. Bochenek, H. Szelaąg, W. Kurdowski, Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i w produkowanym z niego cemencie. *Cement Wapno Beton*, **6**, 332 (2011).
19. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010, Stowarzyszenie Producentów Cementu Kraków 2010.
20. L. D. Jerszow, Połączenie bystrotwierdiejszych portlandcementow putem wwieidienija w syriewuju smies legirujszczich dobawok. *Cemient* **4**, 19 (1955).
21. R. W. Nurse, The effect of some minor components on cement setting and hardening. *Proc. Of the Seventh Conf. On the Silicate Industry*, Budapest 1965, pp. 279-285.
22. A. E. Moore, The sequence of compound formation In Portland cement rotary kilos – Part 1, *cement Technology*, May/June 1976, pp. 85-91.
23. M. Wzorek, Characterisation of the properties of alternative fuels contain sewage sludge, *Fuel Processing Technology*, **104**, 80 (2012).
24. W. Kurdowski, *Poradnik technologa przemyslu cementowego*, Arkady Warszawa 1981.
25. A. Garbacik, E. Pałka, H. Szelaąg, Zdolność do klinkieryzacji mieszanin surowcowych z duzym udzialem piasku. *Cement Wapno Beton*, **2**, 93 (2007).
26. H. Donald, Campbell, *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker*, Proceedings of Portland Cement Association, Second edition 1999.
27. E. Tkaczewska, E. Kłosek – Wawrzyn, Wplyw jonów fosforanowych PO_4^{3-} na proces hydratacji cementu. *Cement Wapno Beton*, **6**, 401(2012).
- duction. The excellent burnability of reference raw mix, burnt with addition of fly ash from hard coal combustion, is improved in case of the raw mix with the highest P_2O_5 content.
- The observations under microscope of clinkers did not indicate any influence of fly ash from combustion of secondary fuels on microstructure of clinkers.
 - Heat of hydration of tested cements, obtained from clinkers with fly ash addition from sewage sludge, indicated that increase of phosphorus content in clinker causes the increase of this heat. Thus improvement of hydraulic activity of clinker containing 0.33% of P_2O_5 should be expected.
 - Found relationships of influence of fly ashes from secondary fuels, rich in phosphorus, on burnability and hydraulic activity of clinker should be further investigated and should cover increased P_2O_5 amounts, introduced by secondary fuels. Particular attention should be given to PBM fuel, which with increased share will have negative influence on the cement properties.