

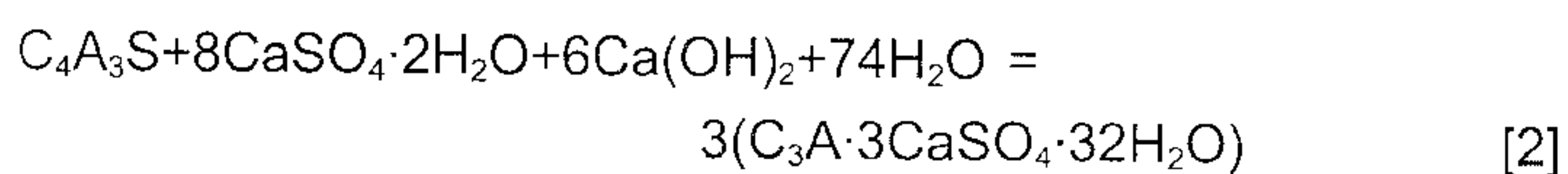
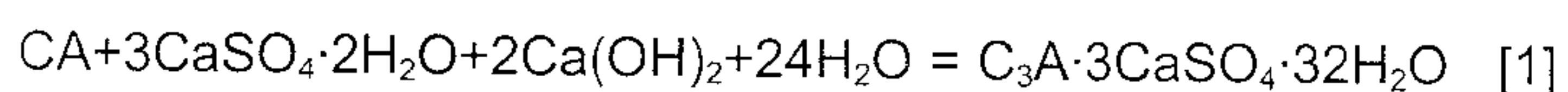
Wykorzystanie gipsów z odsiarczania spalin do otrzymywania siarczanowo-wapniowego spieku, stanowiącego główny składnik dodatku ekspansywnego

Utilization of flue gas desulfurization gypsum as raw material in the production of sulfate-lime sinter – main component of expansive additive

1. Wprowadzenie

Obecnie występuje duże zapotrzebowanie rynku na specjalistyczne cementy o różnorodnych właściwościach użytkowych, w tym na cementy pozwalające na otrzymywanie betonów wodoszczelnych. Wymagania w przypadku tego rodzaju zastosowań spełniają cementy bezskurczowe to jest cementy, w których bezwzględna zmiana objętości jest zbliżona do zera, jak również cementy ekspansywne, w których bezwzględna zmiana objętości jest dodatnia (1, 2).

Cementy bezskurczowe i ekspansywne otrzymuje się na ogół poprzez wprowadzanie dodatków ekspansywnych do cementów portlandzkich (3-7). Dodatki ekspansywne są wytwarzane poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach cementu glinowego lub spieku glinosiarczanu wapniowego z siarczanem wapnia i tlenkiem wapnia. Zmiany objętości wywołane dodatkami ekspansywnymi spowodowane są powstawaniem ettringitu. W przypadku stosowania cementu glinowego w reakcji powstawania ettringitu bierze udział glinian jednowapniowy, zaś przy dodatku kompleksu Klein'a glinosiarczan wapniowy. Powstawanie ettringitu w procesie hydratacji tych glinianów przebiega według schematycznych reakcji (1, 8-9):



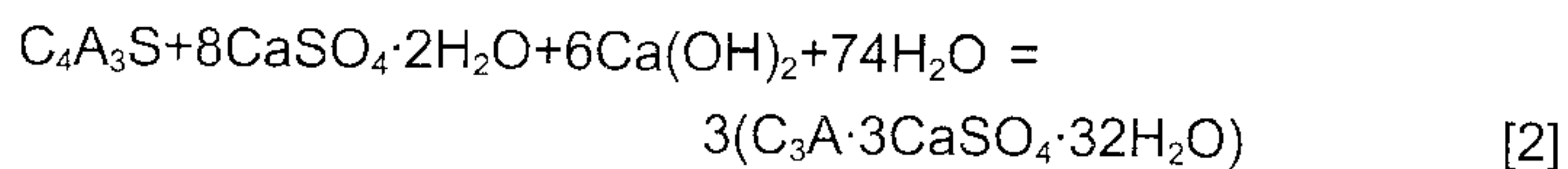
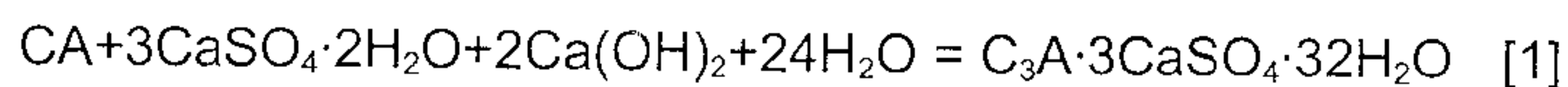
Ważnym zagadnieniem w procesie wytrącania ettringitu jest pokrój powstających kryształów, ich wielkość jak również czas ich powstawania. Ważne jest, aby powodujące ekspansję kryształy ettringitu powstawały głównie pomiędzy dwudziestą czwartą a siedemdziesiątą drugą godziną hydratacji cementu ekspansywnego (1).

Prowadzone przez autorów badania pozwoliły na ustalenie, że zarówno z glinianu wapniowego jak i glinosiarczanu wapniowego

1. Introduction

There is a great need on the market for cements with specific properties; among them the cements for waterproof concretes should be mentioned. The non-shrinking cements, it means the cements with volume change close to zero, or the expansive ones, with volume change positive, show the features required for this purpose (1, 2).

These cements are usually produced by the addition of expansive agent to Portland cements (3-7). The expansive additives are manufactured by mixing, at some proportions, such substances as high alumina cement or calcium aluminate-sulfate sinter with calcium sulfate and calcium oxide. The volume changes are induced by ettringite formation. When the high alumina cement is used – the formation of ettringite is based upon the calcium monoaluminate reaction, while in the presence of so-called Klein compound – the transformation of calcium aluminate-sulfate into ettringite takes place. Formation of ettringite on hydration can be written as follows (1, 8-9):



The morphology of ettringite crystals thus formed, their size and the time of their growth are of special importance. The ettringite crystals bring about the expansion effect particularly when they grow up between the 24 h and 72 h from the beginning of hydration process (1).

In numerous experiments the authors have found that both calcium aluminate and calcium aluminate-sulfate can be used in the production of expansive additives of fairly good properties (6-7, 10-11); however, the sulfate-calcium component should be prepared in a right way.

As one can notice from the scheme of chemical reactions 1 and 2,

można uzyskać dodatki ekspansywne o odpowiednich właściwościach (6-7, 10-11). Podstawowym warunkiem uzyskania dobrych właściwości dodatku ekspansywnego jest właściwe przygotowanie spieku siarczanowo-wapniowego.

Jak wynika z reakcji chemicznych 1 i 2, dla tworzenia się ettringitu z faz glinianowych niezbędne są siarczan wapniowy oraz wodorotlenek wapnia. Prowadzone przez autorów badania nad otrzymywaniem dodatków ekspansywnych poprzez mieszanie faz glinianowych z dodatkami różnych odmian siarczanu wapniowego oraz tlenku i wodorotlenku wapniowego nie dały dobrych wyników. Tylko przy odpowiednim przygotowaniu składników siarczanowych i wapniowych w postaci spieku siarczanowo-wapniowego, uzyskuje się dodatki ekspansywne, w których reakcja ekspansji zachodzi w dobrym okresie. Doświadczenia autorów wykazują, że spiek siarczanowo-wapniowy o dobrych, trwałych właściwościach można uzyskać przez wspólne prażenie gipsu i kamienia wapiennego w temperaturze 1150°C. Otrzymany w ten sposób spiek siarczanowo-wapniowy stanowi ziarna tlenku wapniowego otoczone matrycą anhydrytową (6, 12).

Skład opracowanego przez autorów dodatku ekspansywnego, którego składnikami są cement glinowy oraz spiek siarczanowo-wapniowy, jest następujący: 22% mas. cementu glinowego o zawartości 60% Al_2O_3 i 78% mas. spieku siarczanowo-wapniowego, w którym proporcja anhydrytu do tlenku wapniowego wynosi 72 : 28. Dla otrzymania cementu bezskurczowego i cementów ekspansywnych o różnej ekspansji, do cementu portlandzkiego dodaje się dodatek ekspansywny w ilości od 5 do 20%.

2. Surowce do otrzymywania spieku siarczanowo-wapniowego

Dobrym surowcem siarczanowym do otrzymywania spieku siarczanowo-wapniowego są gipsy, powstające przy odsiarczaniu spalin w elektrowniach mokrą metodą wapienną. Gipsy te zawierają około 95% masowych dwuwodnego siarczanu wapniowego, co odpowiada około 45% SO_3 . Gipsy syntetyczne, ze względu na dużą zawartość $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ i małe wahania składu są surowcami stosowanymi na dużą skalę do produkcji spoiw i wyrobów gip-

calcium sulfate and calcium hydroxide are necessary for ettringite formation. As we could find in numerous experiments, the production of expansive additive by mixing of aluminate phases with different forms of calcium sulfate, calcium oxide and hydroxide failed. Only when the sulfate and calcium bearing component is produced as a sinter, the additive exhibits the expansion effect at right time. This sulfate-calcium sinter of good, stable properties can be achieved by gypsum and limestone mixture burning at 1150°C. The sulfate-calcium component thus produced consists of calcium oxide grains immersed in anhydrite matrix (6, 12).

The composition of authors' new expansion additive, composed of high alumina cement and sulfate-lime sinter is as follows: 22% (by mass) high alumina cement, with 60% Al_2O_3 content and 78% (by mass) sulfate-lime sinter content, in which the anhydrite to calcium oxide ratio is 72 : 28. This expansive component is added as 5 to 22% supplement (by mass) to Portland cement, to produce the non-shrinking or expansive cements with different expansion.

2. Raw materials for the sulfate-lime sinter production

The synthetic gypsum formed as a result of flue gas desulfurization in power plants by wet lime method is good sulfate raw material for the sulfate-lime sinter production. The calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) content in this by-product is 95%; that is corresponds to ca. 45% SO_3 . The synthetic gypsum, because of high $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ content and stable chemical composition, is used on a larger scale in gypsum materials manufacturing. This gypsum is also used in cement industry as a set controlling agent. In Table 1 the most important features of flue gas desulfurization gypsum are given. These gypsum materials were produced in Jaworzno III, Bełchatów, Konin, Opole and Połaniec power plants (13).

The limestone with possibly high calcium carbonate content is the second raw material in sulfate-lime sinter production.

The proportion between the limestone and gypsum is the function of their composition; the fairly high level of $CaSO_4$ and CaO in the

Tablica 1 / Table 1
CHARAKTERYSTYKA GIPSÓW SYNTETYCZNYCH
PROPERTIES OF SYNTHETIC GYPSUM MATERIALS

Elektrownia Power plant	Wilgotność Water content, %	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ %	pH	$CaSO_3 \cdot 0,5H_2O$ %	Cl ppm	$CaCO_3 + MgCO_3$ %
Jaworzno III	< 10	> 90	6 - 8	< 0,2	< 100	< 1
Bełchatów	6 - 9	96 - 99	6,5 - 8	0,01 - 0,1	20 - 100	< 1
Konin	8 - 12	92 - 98	6 - 8	0,01 - 0,15	10 - 500	1 - 3
Opole	7 - 11	93 - 99	5,5 - 8,5	0 - 0,01	40 - 300	0,3 - 3
Połaniec	5 - 9	95 - 98	6,5 - 7,5	0 - 0,05	40 - 200	0,3 - 1

sowych. Gipsy te wykorzystywane są również w przemyśle cementowym jako regulatory czasu wiązania cementu. W tablicy 1 podano najważniejsze własności gipsów z odsiarczania spalin, pochodzących z elektrowni Jaworzno III, Bełchatów, Konin, Opole i Połaniec (13).

Drugim surowcem do otrzymywania spieku siarczanowo-wapniowego jest kamień wapienny, o możliwie dużej zawartości węglanu wapniowego.

Udział kamienia wapiennego i gipsu syntetycznego, w mieszaninie zależy od ich składu, zapewniającego odpowiednią zawartość CaSO_4 i CaO spieku. Zawartość tych składników w spieku będzie tym wyższa im lepszej jakości surowce zostaną zastosowane do jego wytwarzania.

3. Opis badań i uzyskane wyniki

W przeprowadzonych badaniach, do otrzymania spieku siarczanowo-wapniowego użyto gipsu z odsiarczania spalin z elektrowni Jaworzno III o zawartości 45% SO_3 i kamienia wapiennego o zawartości 55% CaO . Mieszaninę tych składników, zawierającą po wysuszeniu 66,5% masowych gipsu syntetycznego i 33,5% masowych kamienia wapiennego, odpowiednio zmielono i wypalono w temperaturze 1150°C , a następnie ochłodzono i zmielono ponownie, do uzyskania 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/cm².

Skład chemiczny mieszaniny surowcowej podano w tablicy 2, a krzywą termicznej analizy różnicowej na rysunku 1. Uzyskany

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY MIESZANINY SUROWCOWEJ I SPIEKU SIARCZANOWO-WAPNIOWEGO

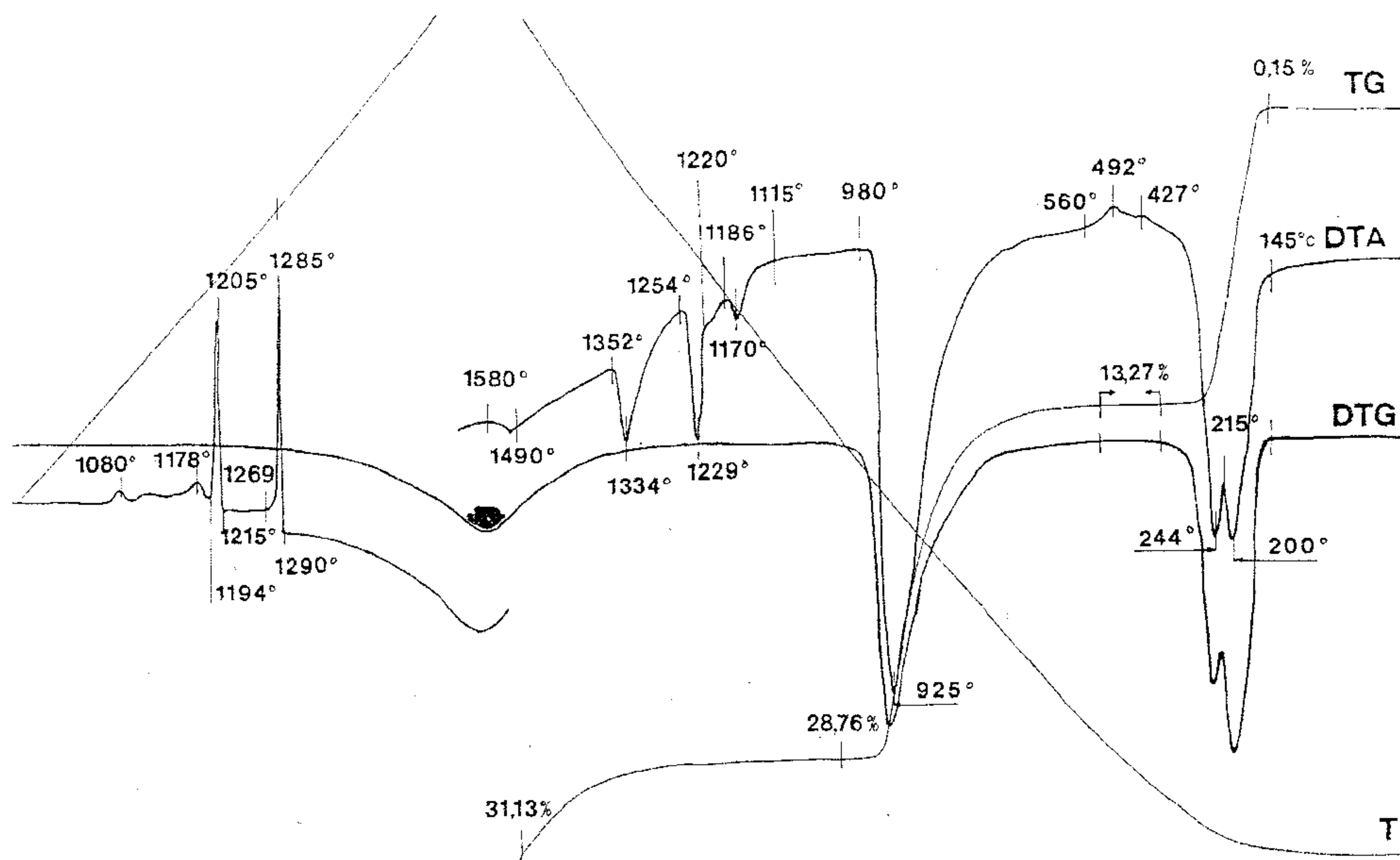
CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MIXTURE AND SULFATE-LIME SINTER

Składnik/Component	Mieszanina surowcowa Raw mixture %	Mieszanina surowcowa przelicz. na stan wypraż., % Raw mixture calculated as burned material, %	Spiek siarczanowo-wapniowy, % Sulfate – lime sinter, %
Straty praż., 1000°C L.o.i., 1000°C	28,77	–	–
SiO_2	0,94	1,32	1,40
Fe_2O_3	0,24	0,34	0,42
Al_2O_3	0,48	0,67	0,83
CaO	39,76	55,88	55,95
MgO	0,14	0,20	0,15
SO_3	29,66	41,12	41,23

sinter must be achieved. As better raw materials are used, as higher the CaSO_4 and CaO content is in the sinter.

3. Experimental and results

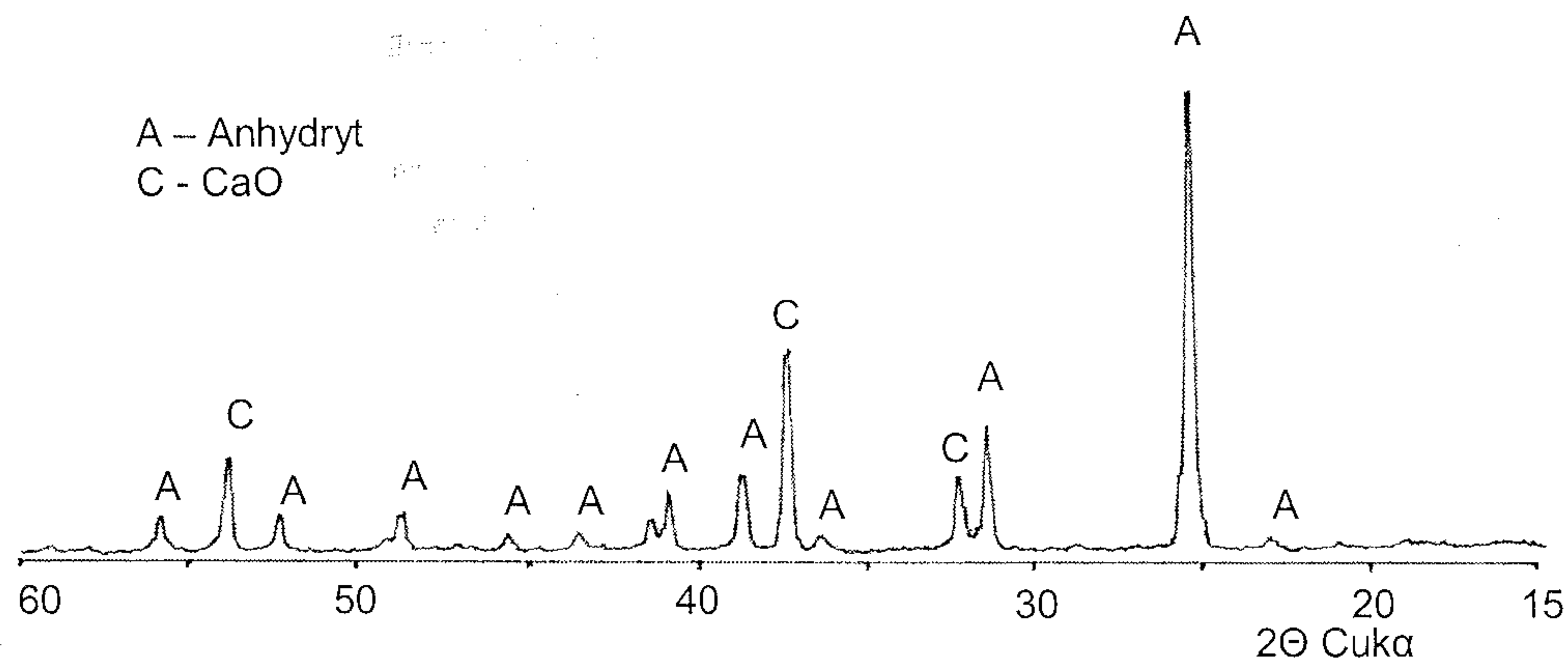
In this work the sulfate-lime sinter was produced basing on the synthetic desulfurization gypsum from Jaworzno III power plant, with 45% SO_3 and limestone with 55% CaO . The mixture of initial components with (after drying) 66,5% (by mass) synthetic gypsum and 33,5% limestone, was ground and burnt at 1150°C . The product, after cooling, was ground again to leave not more than the 10% residue on the 4900 sieve.



Rys. 1. Termogram mieszaniny surowcowej gipsu i kamienia wapiennego
Fig. 1. DTA/TG/DTG plot of limestone - gypsum raw mixture

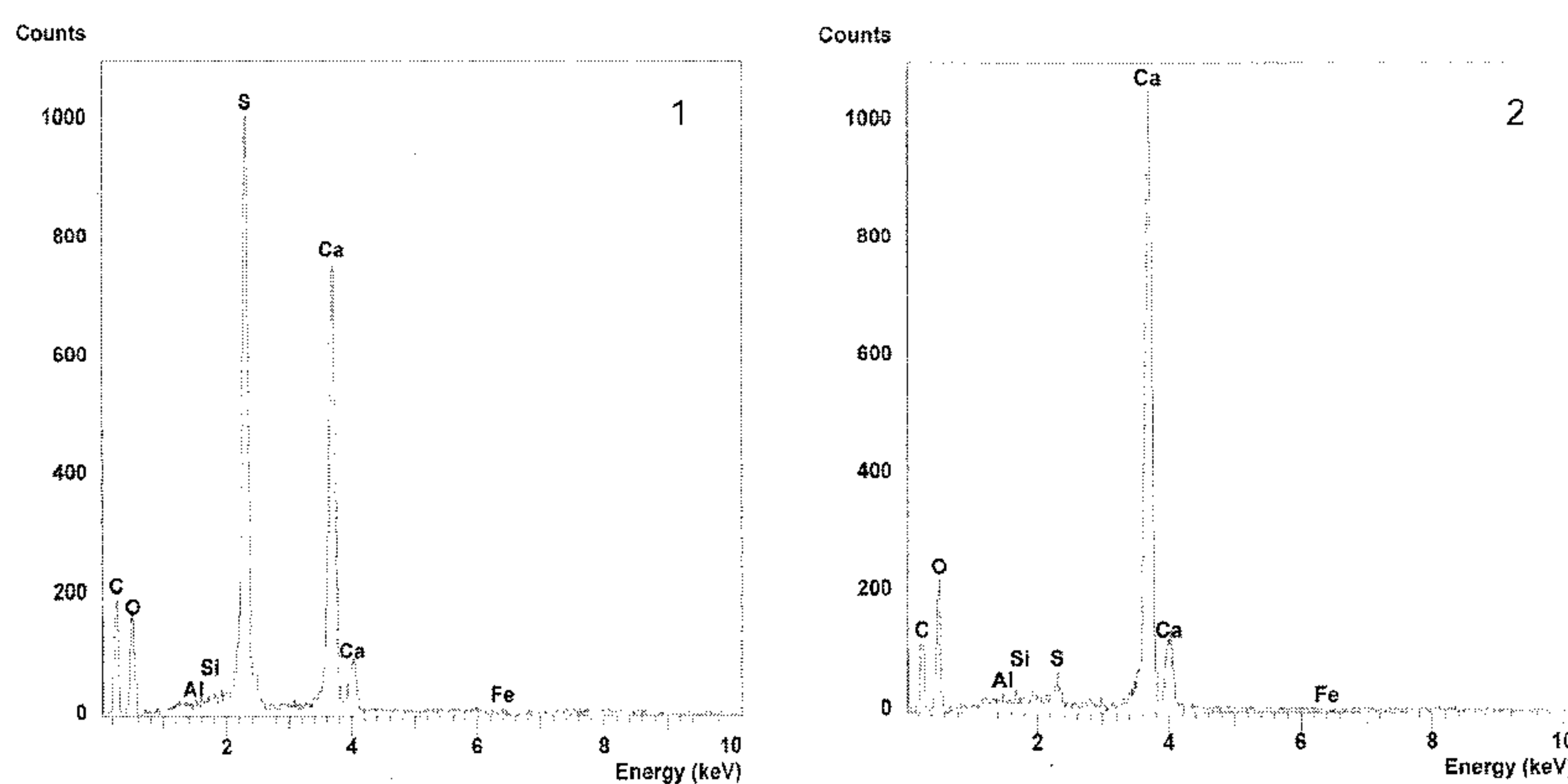
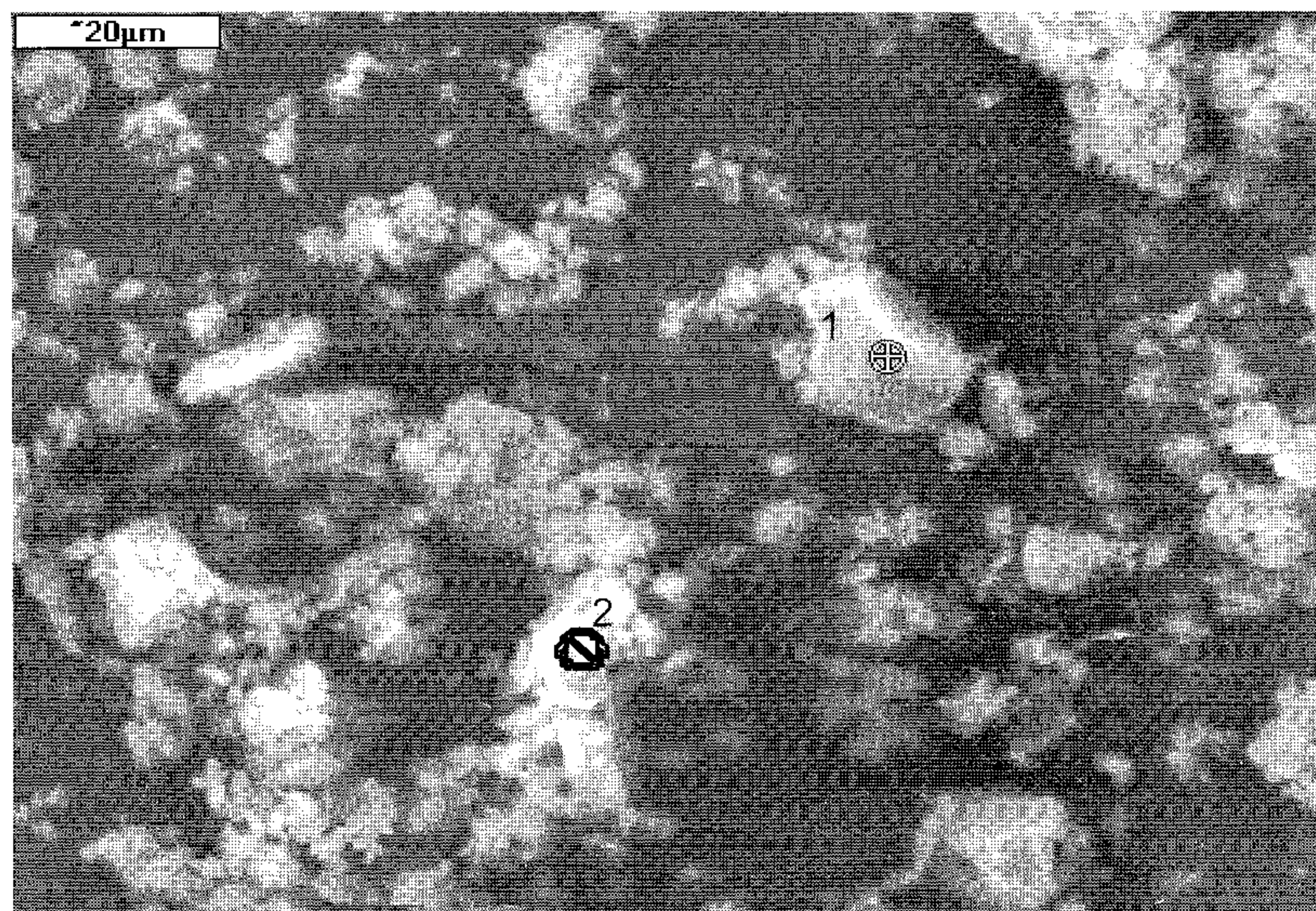
The chemical composition of raw mixture is given in Table 2, the DTA/TG/DTG curves are plotted in Fig. 1. The chemical composition of the sulfate-lime sinter is shown in Table 2. The XRD analysis exhibits the presence of anhydrite and CaO (Fig. 2). These data have been verified by SEM observations (Fig. 3). Additionally the XRD analysis was done for the 3 days hydrated sample at $w/s = 0,3$ (Fig. 4).

DTA curve of the synthetic gypsum-limestone mixture in the range up to 1186°C reveals four endothermic peaks with the maxima at temperatures: 200°C , 244°C , 925°C and 1170°C respectively, as well as the exothermic peak with maximum at 492°C . The endothermic effect can be attrib-



Rys. 2. Dyfraktogram spieku siarczanowo-wapniowego

Fig. 2. XRD pattern of sulfate-lime sinter



Rys. 3. Obraz pod mikroskopem skaningowym zmielonego spieku siarczanowo-wapniowego: 1 - Anhydryt, 2 - CaO

Fig. 3. SEM. Microstructure of the ground sulfate-lime sinter: 1 - Anhydrite, 2 - CaO

w procesie prażenia spiek siarczanowo-wapniowy miał skład chemiczny zamieszczony w tablicy 2. Analiza rentgenowska (rysunek 2) wykazała zawartość anhydrytu i CaO. Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym (rysunek 3) potwierdziły wyniki rentgenograficzne. Ponadto zdjęto rentgenogram ze spieku siarczanowo-wapniowego przy $w/k = 0,3$ po 3 dniach jego hy-

uted to the formation of gypsum hemi-hydrate (200°C), anhydrite III (244°C), calcium carbonate decomposition (925°C), as well as the formation of anhydrite I (1170°C). The exothermic effect at temperature 492°C corresponds to the transformation of anhydrite III into anhydrite II. The further temperature growth brings about the appearance of two endothermic peaks at temperature 1229°C and 1334°C respectively, resulting from the liquid phase formation. The two exothermic peaks on cooling, at temperatures 1285°C and 1205°C respectively, correspond to the crystallization process.

As it results from the TG curve, the loss on ignition, when the synthetic gypsum-limestone mixture is heated in the range up to 1000°C, is 28,76%; this value is in good accordance with the chemical analysis (28,77%). Further on, the TG curve shows that the slow CaSO_4 decomposition with the formation of CaO and SO_3 starts at temperature higher than 1220°C. The CaSO_4 decomposition process is accelerated at temperature exceeding 1350°C and at temperature 1490°C the mass loss is 31,13%. Between 900°C and 1200°C the mass of sample does not change; this indicates that at heating rate of 10°C/min there is no decomposition of anhydrite.

From the comparison of the raw materials composition (calculated as ignited sample) with the composition of the sinter (Table 2) one can see that the differences between the contents of particular components are negligible. Therefore the former conclusion drawn from the DTA/TG analysis, relating to the stability of CaSO_4 on heating up to the temperature 1170°C, is proved.

The sulfate-lime sinter consists mainly of anhydrite and calcium oxide, as it results from the XRD studies and SEM observations (Figs. 2 and 3).

The examination with help of mineralogical microscope reveals that the sulfate-lime components consists mainly of anhydrite. Anhydrite is colorless, as observed in thin section, and shows extinction in all optical directions. It has relatively low refraction index, about

1,58 and significant birefringence $\Delta = \text{ca. } 0,04$. The mean grain size of this phase is about 0,015 mm. There is also some amount of calcium oxide in the sample.

As it results from the comparison of XRD pattern for the anhydrous sulfate-lime sinter (Fig. 2) with the XRD for the paste after 3

dratacji (rysunek 4).

Na krzywej różnicowej mieszaniny gipsu z odsiarczenia spalin i kamienia wapiennego w zakresie do temperatury 1186°C występują cztery piki endotermiczne z ekstremami w temperaturach: 200°C, 244°C, 925°C i 1170°C oraz pik egzotermiczny z maksimum w temperaturze 492°C. Efekty endotermiczne są związane: z powstawaniem gipsu półwodnego (200°C), z tworzeniem się anhydrytu III (244°C), z rozkładem węglanu wapniowego (925°C), oraz z powstawaniem anhydrytu I (1170°C). Efekt egzotermiczny występujący w temperaturze 492°C odpowiada przejściu anhydrytu III w anhydryt II. Przy dalszym wzroście temperatury występują na termogramie dwa piki endotermiczne w temperaturach 1229°C i 1334°C związane z powstawaniem fazy ciekłej. Podczas chłodzenia próbki następuje proces krystalizacji, któremu odpowiadają dwa efekty egzotermiczne z ekstremami w temperaturach 1285°C i 1205°C.

Z krzywej TG na termogramie wynika, że strata prażenia mieszaniny gipsu syntetycznego z kamieniem wapiennym do temperatury 1000°C wynosi 28,76%, co jest zgodne ze stratą prażenia oznaczoną za pomocą analizy chemicznej (28,77%). Ponadto, z przebiegu krzywej TG widać, że powolny rozkład CaSO_4 z utworzeniem CaO i SO_3 rozpoczyna się w temperaturze większej od 1220°C. Szybszy rozkład CaSO_4 następuje w temperaturze przekraczającej 1350°C, i w temperaturze 1490°C strata prażenia wynosi 31,13%. Od temperatury 900°C do temperatury 1200°C nie obserwuje się ubytku masy badanej próbki, co wskazuje, że przy zastosowanej szybkości wzrostu temperatury (10°C/min), nie następuje wykrywalny rozkład anhydrytu.

Z porównania składu chemicznego mieszaniny surowcowej (przeliczonej na stan wyprażony) ze składem spieku (tablica 2) wynika, że zawartości poszczególnych składników analiz są bardzo zbliżone. Stanowi to potwierdzenie wniosku wynikającego z analizy DTA/TG, o nie wykrywalnym rozkładzie CaSO_4 w procesie prażenia mieszaniny do temperatury 1170°C.

Badania dyfraktometryczne i obserwacje pod elektronowym mikroskopem (rysunki 2 i 3) spieku siarczanowo-wapniowego wykazały, że zawiera on głównie anhydryt i tlenek wapniowy.

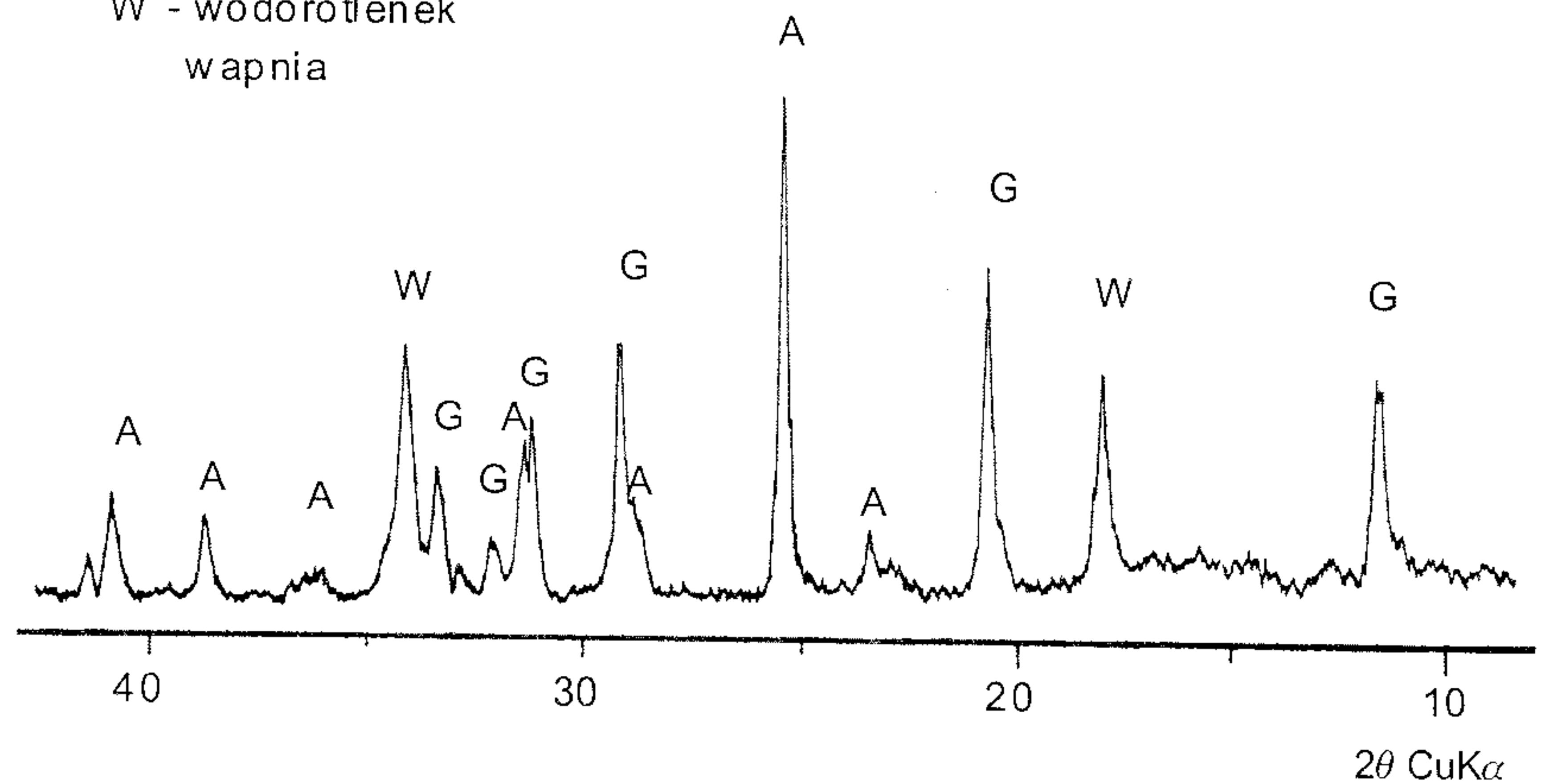
Badania za pomocą mikroskopu mineralogicznego pokazały, że głównym składnikiem komponentu siarczanowo-wapniowego jest anhydryt. W cienkiej płytce jest on bezbarwny. Wykazuje wygaszanie proste względem wszystkich kierunków optycznych. Oznacza się stosunkowo niskimi współczynnikami załamania światła – około 1,58 i dość znaczną dwójłomnością $\Delta = \text{ok. } 0,04$. Przęciętą wielkość ziaren tej fazy wynosi około 0,015 mm. W badanej próbce obserwuje się niewielką ilość tlenku wapniowego.

Z porównania dyfraktogramu wypalonego spieku siarczanowo-wapniowego (rysunek 2) z dyfraktogramem jego zaczynu po trzech dniach hydratacji (rysunek 4) wynika, że zarówno anhydryt jak

A - anhydryt

G - gips dwuwodny

W - wodorotlenek
wapnia



Rys. 4. Dyfraktogram spieku siarczanowo-wapniowego po 3 dniach hydratacji

Fig. 4. XRD pattern of sulfate-lime sinter after 3-day of hydration

days of hydration (Fig. 4) both anhydrite and calcium oxide are highly reactive when mixed with water. The diffraction peaks corresponding to anhydrite and calcium oxide are significantly weaker for pastes and simultaneously the peaks from gypsum and calcium hydroxide appear.

The expansive additive was produced from sulfate-lime sinter and aluminate cement with 60% Al_2O_3 . This additive was composed of 78% (by mass) sulfate - lime sinter and 22% high alumina cement. The chemical composition and physical properties (grain size distribution, specific surface) of additive were studied. The hydration of additive was also carried out. The results are presented in Table 3.

The properties of expansive additive were verified after mixing with Portland cement CEM I 42,5 R "Górażdże"; the additive was introduced as 7% and 12% by mass of cement. The new cements thus produced were hydrated and examined. The expansion on cement hydration was observed between 24h and 72h after mixing with water. As it has been assumed, cement with 7% additive showed the properties of non-shrinking material, while that with 12% additive revealed expansion. The compressive and flexural strength were similar to those found for Portland cement used. Both cements with expansive additive meet the requirements given in ASTM (2). The results are presented in Table 4.

4. Discussion

The production of special, sulfate-lime sinter, giving the expansive additive in the mixture with high alumina cement, was the purpose of this research work. This expansive addition is used in the production of non-shrinking or expansive material when introduced to Portland cement. The expansion should develop under control; it means that it should appear at given time range on hydration.

In this work the chemical composition of synthetic gypsum was analyzed with aim to select the sulfate raw materials in the sul-

i tlenek wapnia są bardzo reaktywne w stosunku do wody. Na dyfraktogramie zaczynu spieku siarczanowo-wapniowego obserwuje się znacznie słabsze maksima dyfrakcyjne odpowiadające anhydrytowi i tlenkowi wapnia. Występują natomiast piki odpowiadające gipsowi i wodorotlenkowi wapnia.

Z otrzymanego spieku siarczanowo-wapniowego oraz cementu glinowego o zawartości 60% Al_2O_3 przygotowano dodatek ekspansywny. Dodatek ten zawierał 78% masowych spieku siarczanowo-wapniowego i 22% masowych cementu glinowego. Badano właściwości chemiczne i fizyczne dodatku ekspansywnego (analiza chemiczna, skład ziarnowy i powierzchnia właściwa). Ponadto przeprowadzono proces hydratacji tego dodatku. Otrzymane wyniki badań zostały przedstawione w tablicy 3.

Właściwości dodatku ekspansywnego sprawdzono poprzez dodawanie go w ilości 7% i 12% masowych do cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R „Górażdże”. Cementy z dodatkami ekspansywnymi poddano procesowi hydratacji i badaniom właściwości fizycznych. W procesie hydratacji tych cementów, zjawisko ekspansji spowodowane przez zastosowany dodatek ekspansywny następowało pomiędzy dwudziestą czwartą a siedemdziesiątą drugą godziną hydratacji. Zgodnie z przyjętymi założeniami, cement zawierający 7% dodatku ekspansywnego posiada właściwości cementu bezskurczowego, natomiast cement zawierający 12% dodatku jest cementem ekspansywnym. Wytrzymałości na ściskanie i zginanie tych cementów są zbliżone do wytrzymałości wyjściowego cementu portlandzkiego. Obydwa cementy z dodatkiem ekspansywnym spełniają wymagania amerykańskiej normy ASTM (2). Wyniki badań tych cementów podano w tablicy 4.

4. Omówienie wyników

Celem badań było uzyskanie spieku siarczanowo-wapniowego z gipsu z odsiarczania spalin i kamienia wapiennego. Spiek ten

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI EKSPANSYWNEJ THE PROPERTIES OF EXPANSIVE ADDITIVE

Właściwość Feature	Mieszanka ekspansywna z cementu glinowego Expansive mixture with aluminate cement
Skład ziarnowy, % Grain size composition, %	
< 45 μm	70,2
45 – 60 μm	15,3
> 60 μm	14,5
Powierzchnia właściwa/Specific surface cm^2/g	2 280
Skład chemiczny (% masowe) Chemical composition (% by mass)	
- SiO_2	2,51
- Al_2O_3	11,83
- Fe_2O_3	2,04
- CaO	54,02
- MgO	0,52
- TiO_2	0,27
- SO_3	27,70
Zmiana objętości zaczynów wg uproszczonej metody objętościowej, % Volume change by simple method, %	43
Czas występowania intensywnej ekspansji, od zarobienia zaczynu, godz. Time of intensive expansion after processing with water, hours	32

fate-lime sinter production. It has been found that because of the high gypsum content and low chlorides content, as well as low variability of composition, the materials from flue gas desulfurization in power plants Jaworzno III and Bełchatów should be taken into account; the first of them was examined. Generally, all gypsum by-products from desulfurization process by wet method exhibit similar properties and can be considered as sulfate raw materials of good quality. One should mention that the raw materials of lower quality can be also used in the production of sulfate - lime sinter; however the final product shows lower quality too.

As it results from the DTA/TG studies, at high heating rate about $10^\circ C/min$, the decomposition is not observed in the temperature

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI BADAŃ CEMENTÓW Z DODATKAMI 7 I 12% MIESZANKI EKSPANSYWNEJ PROPERTIES OF CEMENTS WITH 7 AND 12% EXPANSIVE ADDITIVE

Badana wielkość Feature	Cement portlandzki 42,5 R + 7% dodatku ekspansywnego CEM I 42,5 R + 7% expansive additive				Cement portlandzki 42,5 + 12% dodatku ekspansywnego CEM I 42,5 + 12% expansive additive			
	Wynik po dniach At age, days				Wynik po dniach At age, days			
	1	3	7	28	1	3	7	28
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	25,28	43,12	42,27	60,63	29,16	41,95	41,16	59,19
Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa	4,39	4,43	5,26	7,88	4,50	4,70	4,13	6,30
Zmiany liniowe, % (ekspansja swobodna) Linear changes, % (free expansion)	0,072	0,090	0,094	0,093	0,074	0,194	0,448	0,519

w mieszaniu z cementem glinowym mógłby stanowić dobry dodatek ekspansywny do cementów portlandzkich. Dodatek ekspansywny o odpowiednich właściwościach, w kompozycji z cementem portlandzkim, pozwala na uzyskanie cementów bezskurczowych i ekspansywnych. Cementy te powinny charakteryzować się odpowiednią wielkością ekspansji, która występowałaby w określonym przedziale czasowym podczas ich hydratacji.

W pracy oznaczono skład chemiczny gipsów syntetycznych i wytypowano te, które nadają się najbardziej jako surowce siarczanowe do wytwarzania spieku siarczanowo-wapniowego. Stwierdzono, że ze względu na wysoką zawartość gipsu dwuwodnego, małą zawartość chlorków i bardzo małą zmienność składu najlepszymi surowcami do produkcji spieku powinny być gipsy z odsiarczania spalin z elektrowni Jaworzno III i Bełchatów, z których do badań wybrano ten pierwszy. Generalnie jednak, wszystkie gipsy z odsiarczania spalin metodą moką w elektrowniach, charakteryzują się zbliżonymi właściwościami i stanowią surowce siarczanowe o bardzo dobrej jakości. Należy zaznaczyć, że do wytwarzania spieku siarczanowo-wapniowego mogą być stosowane także surowce gipsowe o gorszej jakości, co jednak wiąże się z uzyskaniem dodatków ekspansywnych także o gorszych właściwościach.

Badania termiczne wykazały, że przy szybkim przyroście temperatury wynoszącym 10°C/min, do około 1200°C nie obserwuje się rozkładu anhydrytu. Badania dyfraktometryczne oraz obserwacje pod mikroskopem skaningowym (rysunki 2 i 3) potwierdziły, że jedynymi, możliwymi do stwierdzenia fazami w spieku siarczanowo-wapniowym są anhydryt i tlenek wapnia. Z badań mikroskopowych wynika, że ziarna anhydrytu, o średniej wielkości około 0,015 mm, charakteryzują się dość znaczną dwójłomnością $\Delta = \text{ok. } 0,04$.

Badania dyfraktometryczne zaczynu ze spieku po trzech dniach hydratacji (rysunek 4) wykazały, że zarówno anhydryt jak i tlenek wapnia są bardzo reaktywne i tworzą znaczne ilości gipsu dwuwodnego i wodorotlenku wapniowego. Dobrą reaktywność anhydrytu i tlenku wapniowego uzyskano przez wspólne prażenie gipsu syntetycznego i kamienia wapiennego w temperaturze 1150°C. Z wcześniejszych badań autorów wynika, że spiek siarczanowo-wapniowy wypalony w niższych temperaturach nie pozwala na uzyskanie dobrej jakości dodatku ekspansywnego, z powodu złej reaktywności anhydrytu.

Poprzez zmieszanie 78% masowych spieku siarczanowo-wapniowego i 22% cementu glinowego otrzymano dodatek ekspansywny. Dzięki dobrej jakości spieku siarczanowo-wapniowego, w procesie hydratacji dodatku ekspansywnego powstaje ettringit w wymaganym czasie. Przedstawione wyniki badań (tablica 3) pokazują, że zmiana objętości zaczynu wykonanego z dodatku ekspansywnego jest bardzo duża i osiąga 43%. Największy (tablica 4) przyrost objętości zaczynu obserwuje się w okresie do 32 godziny jego hydratacji, a więc odpowiedzialna za ten przyrost faza ettringitowa powstaje w dużym stopniu w wymaganym okresie po zarobieniu dodatku ekspansywnego wodą.

range to ca. 1200°C. The XRD and SEM examinations (Figs. 2 and 3) reveal that anhydrite and calcium oxide are the only detectable phases in the sulfate-lime sinter. The microscopic observations show the occurrence of anhydrite crystals with mean size of 0,015 mm, having significant birefringence $\Delta = \text{ca. } 0,04$.

Both anhydrite and calcium oxide show high reactivity when mixed with water, as it has been found in XRD measurements of hydrated samples (Fig. 4); a significant amount of gypsum dihydrate and calcium hydroxide are detected. Reactive anhydrite and calcium oxide are produced by heating of the synthetic gypsum and limestone mixture at temperature 1150°C. It has been found in earlier studies that the sulfate-lime sinter burnt at lower temperature gives the expansive additive of poor quality, because of inactive anhydrite thus formed.

The expansive additive was produced by mixing 78% sulfate-lime sinter and 22% high alumina cement (by mass). The expansive additive of good quality transforms into ettringite at right time on hydration. The change of volume, as measured for the paste with expansive additive, is significant and attains 43% (Table 3). The highest volume growth (Table 4) is observed up to 32 hours hydration; the ettringite phase which is responsible for this value is formed mainly in this time range, after processing with water.

The studies of cement prepared by mixing Portland cement CEM I 42,5 R "Góraźdże" with expansive additive show that at 7% additive the non-shrinking cement is produced, while at 12% – the expansive one. These cements exhibit fairly good expansion at right time from processing with water, as well as good physical properties (see the data in Table 4). Both cements meet the requirements given in the American standard ASTM C 845 - 96 (3).

5. Conclusions

1. The synthetic gypsum from flue gas desulfurization in power plant Jaworzno III, as well as synthetic gypsum from power plants Bełchatów, Konin, Opole and Połaniec is fairly good raw material for the sulfate-lime sinter production. The sinter is produced by burning of the mixture composed of synthetic gypsum and limestone at temperature 1150°C; the calcium oxide matrix with anhydrite is thus formed.
2. There is no anhydrite decomposition on synthetic gypsum and limestone mixture burning up to temperature 1150°C, at heating rate of 10°C/min.
3. Anhydrite and calcium oxide – the components of sulfate-lime sinter show high reactivity on hydration. Therefore the hydration of high alumina cement from expansive additive occurs effectively and at right time.
4. The expansive additive composed of 78% (by mass) sulfate-lime sinter and 22% high alumina cement, used in the mixture with Portland cement gives the non-shrinking and expansive cements of good quality, with controlled expansion.

Badania cementów przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R „Górażdże” i składnika ekspansywnego wykazały, że dodatek wynoszący 7% mas. daje cement bezskurczowy, zaś przy użyciu 12% dodatku można otrzymać cement ekspansywny. Przedstawione w tablicy 4 wyniki badań pokazują, że cementy te charakteryzują się właściwym czasem i odpowiednią wielkością ekspansji oraz dobrymi własnościami fizycznymi. Zarówno cement bezskurczowy, jak i cement ekspansywny spełniają wymagania normowe stawiane tego typu cementom przez amerykańską normę ASTM C 845 - 96 (3).

5. Wnioski

1. Gips z odsiarczania spalin z elektrowni Jaworzno III, a także gipsy syntetyczne z elektrowni Bełchatów, Konin, Opole i Polaniec są odpowiednimi surowcami do wytwarzania spieku siarczanowo-wapniowego. Wspólne prażenie gipsu i kamienia wapiennego w temperaturze 1150°C daje spiek, który stanowi matrycę anhydrytową z tlenkiem wapniowym.
2. W procesie prażenia mieszaniny gipsu z kamieniem wapiennym z szybkością wzrostu temperatury 10°C/min, nie wykrywa się rozkładu anhydrytu do temperatury 1200°C.
3. Anhydryt i tlenek wapnia, stanowiące składniki spieku siarczanowo-wapniowego, ulegają łatwo hydratacji. Dzięki temu, w procesie hydratacji cementu glinowego ekspansja występuje w wymaganym czasie i w odpowiedniej skali.
4. Dodatek ekspansywny, stanowiący mieszaninę 78% mas. spieku siarczanowo-wapniowego i 22% mas. cementu glinowego, zastosowany jako domieszka do cementu portlandzkiego, pozwala na otrzymywanie cementów bezskurczowych i cementów ekspansywnych o dobrej jakości i kontrolowanej ekspansji.

Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr 4 T08D 007 25.

The financial support from the Scientific Research Committee is acknowledged (grant No 4 T08D 007 25).

Literatura / References

1. W. Kurdowski, *Chemia Cementu*, PWN, Warszawa 1991. 415.
2. Su Muzhen, W. Kurdowski, F. Sorrentino, *Development in non portland cements*. 9th ICCS, New Delhi, 1992, NCCMB, New Delhi 1992.
3. ASTM C 845 - 96, *Standard specification for expansive hydraulic cement*.
4. P. K. Mhta, M. Polivka M, *Expansive cements*. 6th ICCS, 1974, Strojizdat, 1976.
5. M. Król, *Cement-Wapno-Beton*, 5, 177, (1996).
6. A. Stok, Z. Konik, W. Kurdowski, J. Małolepszy, *Sposób otrzymywania mieszanki ekspansyjnej*. Polski Pat. 187378, (2004).
7. Z. Konik, A. Stok, A. Malinowski, G. W. M. van Wijk, *Sposób otrzymywania spieku glino - siarczano - wapniowego*. Polski Pat. 183042, (2001).
8. I. Odler, J. Colán-Subauste, *Cem. Concr. Res.*, 29, 5, 731, (1999).
9. J. Colán-Subauste, I. Odler, *Cem. Concr. Res.*, 32, 1, 117, (2002).
10. Z. Konik, A. Stok, *The investigations of calcium aluminate sinters*. AGH, Kraków 1997, praca nie publikowana.
11. A. Stok, Z. Konik, *Możliwości utylizacji odpadów z przemysłu aluminiowego o wysokiej zawartości Al₂O₃ do otrzymywania materiałów wiążących*. AGH, Kraków 1998, praca nie publikowana.
12. N. Fukuda, *Fundamental studies on the expansive cement*. 5th ICCS, Tokyo, 1968, IV- 69, 341, Cem. Ass. of. Japan, 1969.
13. W. Roszczynialski, M. Gawlicki, *Odpady z odsiarczania spalin i chemigipsy jako potencjalna baza surowców siarczanowych dla ZCW "Górażdże" S.A. Eurocement Consult. Group sp. z o.o.*, Kraków 1998, praca nie publikowana.