

Wpływ odpadów szklistych na proces spiekania klinkieru portlandzkiego

The influence of glassy wastes on the sintering process of Portland cement clinker

Wojciech Wons^{1,*}, Karol Rzepa¹, Manuela Reben¹

¹AGH University of Krakow, Kraków, Poland

*Corresponding author: W. Wons: e-mail: wwons@agh.edu.pl

Streszczenie

Głównym wyzwaniem europejskiego przemysłu cementowego ostatniej dekady jest tzw. dekarbonizacja, czyli ograniczenie emisji CO₂ w całym cyklu produkcyjnym. W przypadku przemysłu cementowego zadanie to jest o tyle trudne, że większość emisji CO₂ pochodzi z dysocjacji termicznej kalcytu obecnego w surowcach do produkcji klinkieru portlandzkiego. Głównym sposobem ograniczenia emisji CO₂ z tego źródła jest wykorzystanie nośników tlenu wapnia w formie niewęglanowej. W praktyce jednak dostępność takich surowców w Europie jest bardzo ograniczona, a ich import z innych kontynentów jest nie tylko nieopłacalny, ale również nieekologiczny ze względu na emisje generowane podczas transportu. Istnieją jednak przykłady wykorzystania surowców odpadowych zawierających tlenek wapnia w produkcji klinkieru portlandzkiego. Należą do nich m.in. granulowany żużel wielkopiecowy, żużle konwertorowe, wapno pokarbidowe, popioły wapienne, a także stłuczka szklana będąca przedmiotem analiz. Celem badań jest analiza spiekalności klinkierów z dodatkiem różnych odpadów szklistych. Wybrano te odpady szkliste, które ze względu na zanieczyszczenia i drobnopiękistą postać nie mogły być ponownie wykorzystane w produkcji szkła. Zastosowanie stłuczki szklanej było ilościowo ograniczone ze względu na dużą zawartość Na₂O [13% - 15%]. Odpady szkliste wprowadzone do zestawu surowcowego są głównie nośnikiem SiO₂ [67% - 69%] oraz w mniejszym stopniu CaO [9,0% - 12,4%]. Wprowadzenie nawet niewielkich ilości stłuczki podnosi zapotrzebowanie na surowiec wysokowapienny a także surowce będące nośnikami Al₂O₃ i Fe₂O₃. Mimo, że odpady szkliste wprowadzają CaO w formie niewęglanowej to wymienione zmiany w nadawie surowcowej w połączeniu z obecnością w surowcach innych niż kalcyt węglanów (dolomit, syderyt) sprawiają, że dodatek stłuczki szklanej nie koniecznie powoduje ograniczenie emisji surowcowej CO₂. Pozytywny wpływ dodatku odpadów szklistych na spiekalność zestawów surowcowej jest

Summary

The main challenge for the European cement industry in the last decade is so-called decarbonisation, i.e. reducing CO₂ emissions throughout the entire production cycle. In the case of the cement industry, this task is difficult because most CO₂ emissions come from the thermal dissociation of calcite present in raw materials for the production of Portland clinker. The main way to reduce CO₂ emissions from this source is to use calcium oxide sources in non-carbonate form. In practice, however, the availability of such raw materials in Europe is very limited, and their import from other continents is not only unprofitable, but also environmentally unfriendly due to emissions generated during transport. However, there are examples of the use of waste raw materials containing calcium oxide in the Portland clinker production. These include, among others, granulated blast furnace slag, converter slag, carbide lime, lime ash, as well as glass cullet which is the subject of analyses. The aim of the research is to analyse the burnability of clinkers with the addition of various glass wastes. The glass wastes selected were those that could not be reused in glass production due to contamination and fine-grained form. The use of glass cullet was quantitatively limited due to the high Na₂O content [13 % – 15 %]. Glass waste introduced into the raw material batch is mainly a source of SiO₂ [67 % – 69 %] and to a lesser extent CaO [9.0 % - 12.4 %]. The introduction of even small amounts of cullet increases the demand for high-lime raw material and also raw materials that are sources of Al₂O₃ and Fe₂O₃. Although glass waste introduces CaO in a non-carbonate form, the above changes in the raw material feed combined with the presence of carbonates in raw materials other than calcite [dolomite, siderite] mean that the addition of glass cullet does not necessarily reduce CO₂ emissions from raw materials. The positive effect of the addition of glass waste on the burnability of raw material batches is noticeable at temperatures of 1200 °C – 1250 °C. It is probably related to the high Na₂O content in the glassy waste and its amorphous form.

zauważalny w temperaturach 1200°C - 1250°C. Prawdopodobnie jest on związany z dużą zawartością Na₂O w odpadach szklistych oraz ich amorficzną formą.

Słowa kluczowe: klinkier portlandzki, odpady szkliste, metoda Musikasa, spiekanie, mikrostruktura

Keywords: Portland cement clinker, glass waste, Musikas method, sintering, microstructure

1. Wprowadzenie

Przemysł cementowy jest sektorem o wysokim zużyciu energii, co bezpośrednio przekłada się na znaczną emisję dwutlenku węgla. Szacuje się, że odpowiada on za około 4% emisji CO₂ w Unii Europejskiej oraz 7–8% w skali globalnej (1–4). Większość tych emisji pochodzi z produkcji klinkieru portlandzkiego – kluczowego i niezbędnego półproduktu wykorzystywanego do wytwarzania cementów powszechnego użytku. Pod względem chemicznym klinkier portlandzki składa się w dwóch trzecich z tlenku wapnia, co sprawia, że jego produkcja opiera się głównie na surowcach wapiennych, takich jak kamień wapienny, margle i kreda. Zazwyczaj w procesie produkcji wykorzystuje się dwa rodzaje surowców wapiennych: o wysokiej i niskiej zawartości wapnia.

W surowcu o wysokiej zawartości wapnia udział CaO, przeliczony na stan wyprazonny, jest większy niż w docelowym klinkierze. Analogicznie, w surowcu o niskiej zawartości wapnia udział CaO jest mniejszy niż w klinkierze (5, 6). Niezależnie od rodzaju surowca, głównym nośnikiem tlenku wapnia jest zazwyczaj kalcyt [odmiana trygonalna] lub inne polimorficzne odmiany węglanu wapnia, takie jak aragonit [odmiana rombową] czy wateryt [odmiana heksagonalna] (7). W trakcie wypalania klinkieru wszystkie zawarte węglany wapnia ulegają reakcji dekarbonatyzacji, prowadzącej do emisji CO₂. Ze względu na pochodzenie tego dwutlenku węgla emisję tę określa się jako surowcową, w odróżnieniu od emisji paliwowej, która jest wynikiem spalania paliw. Oba źródła emisji są zaliczane do tej samej kategorii rozliczeniowej w systemie EU ETS [Europejski System Handlu Emisjami, z ang. The European Union Emissions Trading System] (8), przy czym emisja surowcowa zazwyczaj dominuje. Emisja paliwowa CO₂ jest silnie uzależniona od technologii wypału i może wynosić od 0 kg [w przypadku suchej technologii z wykorzystaniem paliwa biogenicznego] do nawet 685 kg CO₂ na tonę klinkieru [przy mokrej technologii opartej na paliwach kopalnych]. Emisja surowcowa pozostaje na zbliżonym poziomie niezależnie od technologii i przekracza pół tony CO₂ na każdą tonę wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego; średnia dla krajów UE-27 wynosi 526 kg (1, 8). Emisja surowcowa CO₂ może ulegać zmianom w zależności od składu surowców. Zwiększenie emisji następuje, gdy w surowcach wapiennych oprócz kalcytu obecne są inne węglany, takie jak magnezyt i dolomit, a także syderyt, który występuje w surowcach korygujących zawartość żelaza. Ich rozkład podczas wypału prowadzi do dodatkowej emisji CO₂. Zmniejszenie emisji ma miejsce, gdy nośnikiem CaO są surowce niewęglanowe, co ogranicza ilość dwutlenku węgla uwalnianego w procesie dekarbonatyzacji.

1. Introduction

The cement industry is a high energy consumption sector, which translates directly into significant CO₂ emissions. It is estimated to be responsible for around 4 % of CO₂ emissions in the European Union and 7–8 % globally (1–4). The majority of these emissions come from the production of Portland clinker – a key and essential intermediate used in the production of common cements. Chemically, Portland cement clinker is two-thirds calcium oxide, which is why its production is mainly based on limestone raw materials such as limestone, marl, and chalk. Two types of limestone raw materials are usually used in the production process: high-calcium and low-calcium.

In the raw material with a high calcium content, the share of CaO, calculated on a calcined basis, is higher than in the target clinker. By analogy, in the raw material with low calcium content the share of CaO is lower than in clinker (5, 6). Regardless of the raw material type, the main source of calcium oxide is usually calcite [trigonal system] or other polymorphic varieties of calcium carbonate, such as aragonite [rhombic system] or vaterite [hexagonal system] (7). During clinker burning, all calcium carbonates contained in it undergo a decarbonation reaction, leading to CO₂ emissions. Due to the origin of this CO₂, the emission is referred to as raw material emission, as distinct from fuel emission, which is the result of fuel combustion. Both emission sources are included in the same accounting category in the ETS (8), with raw material emissions usually dominating. Fuel CO₂ emissions are strongly dependent on the firing technology and can range from 0 kg [in the case of dry technology using biogenic fuel] to as much as 685 kg CO₂ per tonne of clinker [in wet technology based on fossil fuels]. Raw material emissions remain at a similar level regardless of the technology and exceed half a tonne of CO₂ for every tonne of Portland cement clinker produced: the average for the EU-27 countries is 526 kg (1, 8). CO₂ emissions from raw materials may vary depending on the raw material composition. Emission increases when, in addition to calcite, other carbonates are present in the limestone raw materials, such as magnesite and dolomite, as well as siderite, which occurs in raw materials correcting the iron content. Their decomposition during firing leads to additional CO₂ emissions. Emission decreases when the CaO source is a non-carbonate raw material, which limits the amount of carbon dioxide released in the decarbonation process.

The use of calcium carbonate as CaO source also significantly affects fuel emissions, because CaCO₃ thermal dissociation process of occurring during clinker production is highly energy-consuming

Zastosowanie węgla wapnia jako nośnika CaO znacząco wpływa również na emisyjność paliwową, ponieważ proces termicznej dysocjacji CaCO_3 zachodzący podczas produkcji klinkieru jest wysoce energochłonny [reakcja endotermiczna, $\Delta H = 178,5 \text{ kJ/mol}$]. Aby wyprodukować 1 tonę klinkieru portlandzkiego, konieczne jest rozłożenie termiczne niemal 1200 kg CaCO_3 , co pochłania około 2130 MJ energii. Teoretycznie taką ilość energii można uzyskać poprzez spalenie 82 kg węgla kamiennego o kaloryczności 26 kJ/kg, co wiąże się z emisją około 230 kg CO_2 . Główne sposoby ograniczenia emisji paliwowej obejmują ograniczenie strat ciepłych oraz zastosowanie surowców o niskiej energochłonności procesu klinkieryzacji, np. o niskiej zawartości węglanów. Dodatkowo, emisyjność wykazywaną w systemie ETS skutecznie ogranicza się poprzez zastępowanie paliw kopalnych paliwami biogenicznymi, takimi jak RDF [paliwo z odpadów, z ang. refuse-derived fuel] (9). Wobec przedstawionych danych kluczowym kierunkiem ograniczania całkowitej emisji CO_2 w produkcji klinkieru wydaje się częściowe zastąpienie węglanowych nośników CaO surowcami niewęglanowymi. Znane są zastosowania żużli powstających w produkcji stali w charakterze surowców niskich wapiennych (4, 10–12), jednak granulowane żużle wielkopieczowe są niemal w całości zagospodarowane jako składnik cementów powszechnego użytku [składnik „S” wg EN 197-1], a żużle kawałkowe często mają słabą spiekalność. Innym przykładem jest wapno pokarbidowe (13, 14), którego stosowanie ogranicza wilgotna, kleista konsystencja oraz podatność na karbonatyzację przed aplikacją. Wykorzystanie popiołów wapiennych (15) również napotyka trudności – głównie z powodu wysokiej zawartości siarczanów oraz stosunkowo niewielkiej ilości CaO. Istnieją także doniesienia o zastosowaniu mielonej stłuczki szklanej jako niewęglanowego nośnika CaO w produkcji klinkieru portlandzkiego (12, 16–21). Jednak w przypadku tego typu odpadów szklanych problemem jest wysoka zawartość tlenu sodu, sięgająca nawet 19% (16), co ogranicza ilość tego surowca, jaką można wprowadzić do klinkieru. Na etapie wypału zwiększona zawartość Na_2O prowadzi do powstawania większej ilości fazy ciekłej, co ma przeważnie niekorzystne skutki. Pozytywne efekty są obserwowane w niższych temperaturach, gdy sód i potas [alkalia] tworzą pierwsze eutektyczne stopy, sprzyjające wczesnym reakcjom syntezy. Między innymi wykazano, że alkalia mają katalityczny wpływ na tworzenie spurrytu $\text{Ca}_5[\text{CO}_3][\text{SiO}_4]_2$. Jest to faza pośrednia, z której w dalszym etapie syntezy powstaje belit (22). Nadmierna ilość fazy ciekłej generowanej przez obecność sodu w zakresie temperatur 950–1250°C może zakłócać pracę cyklonów [19]. W strefie wypalania większość związków sodu odparowuje z mieszanki surowcowej, co sprzyja ich kondensacji w miejscach schładzania gazów piecowych. Prowadzi to do stopniowego czopowania systemów transportu gazów w instalacji piecowej (22, 23).

Kolejnym negatywnym skutkiem nadmiernej zawartości związków alkalicznych w zestawie surowcowym jest utrudniona synteza głównej fazy klinkieru – alitu. Wynika to z dwóch głównych czynników: powstawania alkalicznych faz pośrednich z krzemianami wapnia (19, 22) oraz tworzenie się nadmiernej ilości fazy ciekłej w zbyt niskiej temperaturze by osiągnąć pełną syntezy alitu. Po-

[endothermic reaction, $\Delta H = 178,5 \text{ kJ/mol}$]. To produce 1 tonne of Portland cement clinker, it is necessary to thermally decompose almost 1200 kg of CaCO_3 , which consumes approximately 2130 MJ of energy. Theoretically, this amount of energy can be obtained by burning 82 kg of hard coal with a calorific value of 26 kJ/kg, which is associated with the emission of about 230 kg of CO_2 . The main methods of reducing fuel emissions include reducing heat losses and using raw materials with low energy consumption in the clinkerization process, e.g. with low carbonate content. Additionally, the emissions shown in the ETS system are effectively reduced by replacing fossil fuels with biogenic fuels such as RDF [refuse-derived fuel] (9). In view of the presented data, the key direction for reducing total CO_2 emissions in clinker production seems to be the partial replacement of carbonate CaO sources with non-carbonate raw materials. Slags generated in steel production are known to be used as low-lime raw materials (4, 10–12), however, granulated blast furnace slags are almost entirely used as a component of common cements [component “S” according to EN 197-1], and lump slags are often characterized by poor burnability. Another example is carbide lime (13, 14), the use of which is limited by its wet, sticky consistency and susceptibility to carbonation before application. The utilization of limestone fly ash (15) also encounters difficulties – mainly due to the high content of sulphates and the relatively small amount of CaO. There are also reports of the use of ground glass cullet as a non-carbonate CaO source in the production of Portland clinker (12, 16–21). However, in the case of glassy waste, the problem is the high Na_2O content, reaching up to 19 % (16), which limits the amount that can be introduced into the clinker. During the firing stage, increased Na_2O content leads to the formation of a larger amount of liquid phase, which usually has unfavourable effects. Positive effects are observed at lower temperatures when sodium and potassium [alkali] form the first eutectic alloys, favouring early synthesis reactions. It has been shown that alkalis i.a. have a catalytic effect on the formation of $\text{Ca}_5[\text{CO}_3][\text{SiO}_4]_2$ spurrite. This is an intermediate phase from which belite is formed in the further synthesis stage (22). Excessive amount of liquid phase generated by the presence of sodium in the temperature range of 950–1250 °C may interfere with the operation of cyclones [19]. In the firing zone, most sodium compounds evaporate from the raw material batch, which promotes their condensation in the kiln gas cooling areas. This leads to gradual clogging of gas transport systems in the furnace installation (22, 23).

Another negative effect of alkali compounds excessive content in the raw material composition is the difficult synthesis of the main clinker phase – alite. This is due to two main factors: the formation of alkaline intermediate phases with calcium silicates (19, 22) and the formation of an excessive amount of liquid phase at too low a temperature to achieve full alite synthesis. Moreover, both sodium and potassium increase the melt viscosity during clinker sintering, although their effect can be partially neutralized by the presence of sulfates and magnesium (24). However, the negative effects of sodium in the raw material compositions were not observed in studies using small amounts of soda-lime silicate glass waste. The

nadto zarówno sód, jak i potas zwiększają lepkość stopu w trakcie spiekania klinkieru, choć ich wpływ może być częściowo neutralizowany przez obecność siarczanów i magnezu (24). Jednakże negatywne efekty obecności sodu w zestawach surowcowych nie zostały potwierdzone w badaniach, w których stosowano niewielkie ilości odpadów szkła krzemianowo-sodowo-wapniowego. Autorzy tych badań zgodnie podkreślają, że dodatek odpadów szklanych nie spowodował jakościowej zmiany składu fazowego (16–19). Co prawda Strigáč (12) odnotował większy udział rombowej odmiany krzemianu trójwapniowego, jednak nie miało to istotnego wpływu na jakość klinkieru uzyskanego z zestawów z dodatkiem szkła. Wpływ sodu wprowadzanego przez szkło jest uzależniony od składu fazy gazowej panującej w piecu. Chlor zwiększa lotność sodu (18), natomiast siarczany obecne w paliwach alternatywnych mogą częściowo neutralizować jego działanie (21).

Podsumowując, cementownie stanowią dobry kierunek zagospodarowania odpadów szklanych, zwłaszcza tych, które nie nadają się do ponownego wykorzystania w produkcji szkła ze względu na zanieczyszczenia i zbyt drobne uziarnienie. W literaturze dobrze opisano wpływ dodatku szkła na skład fazowy klinkieru, jednak brakuje informacji dotyczących wpływu szkła na spiekalność zestawów klinkierowych, uwzględniających amorficzną naturę tego materiału.

Z tego względu w części doświadczalnej określono spiekalność zestawów klinkierowych zawierających tę samą ilość odpadu szklanego, różniących się jego pochodzeniem. Samą spiekalność zestawów z dodatkiem szkła oznaczano metodą doświadczalną opracowaną przez Musikasa (25) oraz metodami termicznymi.

2. Eksperyment

2.1. Cel i znaczenie badań

Celem badań było określenie wpływu odpadów szklanych jako składnika zestawów surowcowych na spiekalność klinkieru portlandzkiego. Dostępne odpady szklane nie są materiałem jednolitym, ani ze względu na źródło pochodzenia, ani ze względu na właściwości fizykochemiczne. Jednocześnie materiał ten jest specyficzny jako potencjalny składnik surowcowy klinkieru portlandzkiego, ze względu na swoją amorficzną naturę oraz duży udział Na_2O . Większość dostępnych informacji w zakresie zastosowania szkła jako składnika klinkieru portlandzkiego skupia się na składzie fazowym uzyskiwanych klinkierów oraz na hydratacji cementów, w których te klinkiery były zastosowane. Niniejsza publikacja koncentruje się głównie na ocenie spiekalności zestawów klinkierów, w których zastosowano odpady szklane różnego pochodzenia. Cechą wyróżniającą plan badawczy jest szczególna dbałość o precyzyjne komponowanie zestawów surowcowych, w których uwzględniono odpady szklane. Wszystkie zestawy charakteryzowały się identycznymi modułami nasycenia oraz modułami krzemianowymi.

authors of these studies unanimously emphasize that the addition of glassy waste did not cause any qualitative change in the phase composition (16–19). Although Strigáč (12) noted a higher share of the rhombic variety of tricalcium silicate, it had no significant effect on the quality of clinker obtained from batches with the addition of glass. The effect of sodium from the glass depends on the composition of the gas phase prevailing in the furnace. Chlorine increases the volatility of sodium (18), while sulphates present in alternative fuels can partially neutralise its effect (21).

To sum up, cement plants are a good direction for the management of glass waste, especially that which is not suitable for reuse in glass production due to contamination and fine grain size. The influence of glass addition on the phase composition of clinker is well described in the literature, but there is no information on the influence of glass on the burnability of clinker batches, taking into account the amorphous nature of this material.

For this reason, in the experimental part, the burnability of clinker batches containing the same amount of glassy waste, differing in its origin, was determined. The burnability of batches with glass addition was determined by the experimental method developed by Musikas (25) and by thermal methods.

2. Experimental

2.1. Purpose and importance of research

The aim of the research was to determine the influence of glassy waste as a component of raw material batches on the burnability of Portland cement clinker. The available glassy waste is not a homogeneous material, neither in terms of its source nor its physicochemical properties. At the same time, this material is specific as a potential raw material component of Portland clinker, due to its amorphous nature and high Na_2O content. Most of the available information on the use of glass as a component of Portland clinker focuses on the phase composition of the obtained clinkers and on the hydration of the cements in which these clinkers were used. This publication focuses mainly on the assessment of the burnability of clinker batches in which glassy waste of various origins was used. The distinguishing feature of the research plan is the particular attention paid to the precise composition of raw material batches, which include glassy waste. All batches had identical lime saturation factor [LSF] and silica modulus [SM].

2.2. Raw materials

Różnice we wzorach żywieniowych starszych kobiet na górnym śląsku ze względu na ich sytuację finansową i społeczną. Three types of glass waste were selected:

1. glass 1 – clear and coloured glass cullet [fraction <1 mm] containing impurities: paper and foil labels, dust fractions,
2. glass 2 – white and coloured glass cullet [< 20 mm] containing impurities: paper and foil labels, dust fractions,

2.2. Surowce

Do badań wybrano odpady szkliste o zróżnicowanym pochodzeniu, które ze względu na stopień zanieczyszczenia lub drobne uziarnienie nie nadają się do ponownego wykorzystania w przemyśle szklarskim. Wytypowano trzy odpady szkliste:

1. Słuczka szklana 1 – słuczka szkła bezbarwnego i kolorowego [frakcja <1 mm] zawierająca zanieczyszczenia: etykiety papierowe i foliowe, frakcje pyliste
2. Słuczka szklana 2 – słuczka szkła białego i kolorowego [< 20 mm] zawierająca zanieczyszczenia: etykiety papierowe i foliowe, frakcje pyliste
3. Szklisty szlam poszlifierski – szlam po cięciu i szlifowaniu szkła. Biały, drobnoziarnisty materiał w stanie mokrym.

Analizę chemiczną odpadów szklistych wykonano przy użyciu spektrometru fluorescencyjnego WD XRF Axios mAX 4 kW firmy PANalytical. Wyniki analiz chemicznych zamieszczono w tablicy 1.

Do opracowania zestawów surowcowych, niezbędne było wykorzystanie trzech surowców naturalnych, stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego w jednej z polskich cementowni. Użyte surowce:

L – kamień wapienny – surowiec wysoki wapienny

M – margiel – surowiec niski wapienny

F – surowiec syderytowy – surowiec żelazonośny.

Podobnie jak dla odpadów szklistych wykonano dla nich analizę chemiczną XRF a wyniki zamieszczono w tablicy 2. Ponadto jako korektę jednego zestawu surowcowego zastosowano granulowany tlenek glinu o wysokiej czystości [ponad 99%].

2.3. Metody badawcze

W oparciu o skład chemiczny odpadów szklistych [tablica 1] oraz surowców cementowych [tablica 2] przeprowadzono algebraiczne obliczenia, które umożliwiły stworzenie czterech zestawów klin-

3. grinding sludge – sludge from cutting and grinding glass. White, wet, fine-grained material.

Chemical analysis of glassy waste was performed using a WD XRF Axios mAX 4 kW fluorescence spectrometer from PANalytical. The results of chemical analyses are presented in Table 1.

To develop the raw material batches, it was necessary to use three natural raw materials used for the production of Portland clinker in one of the Polish cement plants. Raw materials used:

L – limestone – high limestone raw material,

M – marl – low limestone raw material,

F – siderite raw material - iron-bearing raw material.

Similarly to the glassy waste, XRF chemical analysis was performed and the results are presented in Table 2. Additionally, high-purity [over 99%] granulated alumina was used as a correction for one raw materials batch.

2.3. Research methods

Based on the chemical composition of glassy waste [Table 1] and cement raw materials [Table 2], algebraic calculations were performed, which allowed the creation of four clinker batches containing glassy waste and one reference set without their addition. The following assumptions were made when performing the calculations:

1. The Lime Saturation Factor [LSF] is identical in all sets and was calculated according to the following relationship:

$$LSF = \frac{100 \cdot C}{2.8 \cdot S + 1.18 \cdot A + 0.65 \cdot F} \quad [1]$$

where: LSF – saturation factor, C – CaO share in clinker, S – SiO_2 share in clinker, A – Al_2O_3 share in clinker, F – Fe_2O_3 share in clinker.

2. The silicate modulus MK is identical in all sets and was calculated according to the following relations:

$$MK = \frac{S}{A + F} \quad [2]$$

where the markings are the same as for LSF.

3. The share of glassy additive is constant in terms of the calcined state [in clinker] and amounts to 4 % in all batches with glass [2.64 % in the feed].

4. Due to the permissible degrees of freedom number, it was impossible to control the alumina modulus AM [the ratio of alumina to iron oxide] in the first three batches with glassy waste, however, experimentally, batch IV was prepared, which is a modified batch I in such a way that a alumina correction was made so that the AM modulus was the same as in the reference set R.

The calculations were based on algebraic relations for ternary batches with ash adsorption, described among others in the source (6), with two author's modifications introduced. The first one consisted in transforming the formulas from the Kinda module to the LSF module, and the second one consisted in replacing the ash absorption with a solid glass addition.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ODPADÓW SZKLISTYCH

GLASSY WASTE CHEMICAL COMPOSITION

Składnik Compound	Zawartość, % masowy / content, mass%		
	Słuczka szklana 1 Glass cullet 1	Słuczka szklana 2 Glass cullet 2	Szklisty szlam poszlifierski Grinding sludge
CaO	12.40	11.84	9.08
SiO ₂	67.33	68.82	67.96
Al ₂ O ₃	2.89	2.49	3.18
Fe ₂ O ₃	0.61	0.3	0.11
MgO	1.46	1.22	3.77
SO ₃	0.40	0.15	0.28
Na ₂ O	13.30	14.31	14.97
K ₂ O	0.64	0.47	0.27
Cl	0.37	0.052	0.125
Pozostałe Others	0.60	0.35	0.26

kierowych zawierających odpady szkliste oraz jednego zestawu referencyjnego, bez ich dodatku. Przy wykonywaniu obliczeń przyjęto następujące założenia:

1. Moduł nasycenia LSF [a ang. Lime Saturation Factor] jest identyczny we wszystkich zestawach i został obliczony zgodnie z następującą zależnością:

$$LSF = \frac{100 \cdot C}{2,8 \cdot S + 1,18 \cdot A + 0,65 \cdot F} \quad [1]$$

gdzie: LSF – moduł nasycenia, C – udział CaO w klinkierze, S – udział SiO_2 w klinkierze, A – udział Al_2O_3 w klinkierze, F – udział Fe_2O_3 w klinkierze

2. Moduł krzemianowy MK jest identyczny we wszystkich zestawach i został obliczony zgodnie z następującymi zależnościami:

$$MK = \frac{S}{A + F} \quad [2]$$

gdzie oznaczenia są takie jak w przypadku LSF

3. Udział dodatku szklistego jest stały w przeliczeniu na stan wyprażony [w klinkierze] wynosi we wszystkich zestawach ze szkłem – 4% [2,64% w nadawie].

4. Ze względu na dopuszczalną ilość stopni swobody niemożliwe było kontrolowanie modułu glinowego AM [stosunek udziału tlenu glinu do tlenu żelaza] w trzech pierwszych zestawach z odpadami szklistymi, jednakże dodatkowo przygotowano IV zestaw, który jest zmodyfikowanym zestawem I w ten sposób, że dokonano korekty składu tlenkiem glinu tak aby moduł glinowy $[AM]$ był taki sam jak w zestawie referencyjnym R.

Do obliczeń wykorzystano algebraiczne zależności dotyczące zestawów trójskładnikowych z adsorpcją popiołową, opisane m.in. w źródle (6), wprowadzając przy tym dwie autorskie modyfikacje. Pierwsza polegała na przekształceniu wzorów z modułu Kinda na

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY SUROWCÓW DO PRODUKCJI KLINKIERU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS FOR THE PORTLAND CLINKER PRODUCTION

Składnik Component:	Zawartość, % masowy / Content, mass%		
	Kamień wapienny Limestone	Margiel Marl	Syderyt Siderite
CaO	50.55	30.59	2.93
SiO ₂	2.49	25.48	26.94
Al ₂ O ₃	0.49	5.92	9.87
Fe ₂ O ₃	0.30	2.38	33.76
MgO	4.24	2.38	2.42
SO ₃	0.05	1.31	1.71
Na ₂ O	0.09	0.08	0.12
K ₂ O	0.10	1.73	1.38
Cl	0.03	0.01	0.090
Pozostałe Others	1.70	2.17	0.00
Straty prażenia LOI	39.96	27.95	20.79

Table 3 presents the results of the raw material allowance calculations in the unfired and fired state, while Table 4 presents the theoretical chemical compositions of the designed Portland clinkers along with their corresponding chemical modules.

The selected method for assessing the burnability of clinker batches was the experimental Musikas method, which involves firing pellets prepared from clinker batches at 7 different temperatures and determining the free lime content. According to the assumption of the method, the decrease in the free lime content is related to the synthesis of Portland clinker phases. The procedure for firing pellets of raw material batches is described by Blaise et al. (25). The clinkerization index ZK itself is determined from the following relationship:

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD SUROWCOWY ZESTAWÓW KLINKIEROWYCH

RAW MATERIAL COMPOSITION OF CLINKER SAMPLES

Oznaczenia zestawów Indication	Kamień wapienny Limestone	Margiel / Marl	Syderyt / Siderite	Szkło 1 / Glass 1	Szkło 2 / Glass 2	Szklisty szlam poszlifierski Grinding sludge	Al ₂ O ₃
Udział surowców w stanie wyprażonym, % masowy / raw materials share in the calcined state, mass%							
Blend R	49.99	45.90	4.11	-	-	-	-
Blend I	53.98	36.23	5.79	4.00			
Blend II	54.14	35.95	5.90		4.00		
Blend III	54.14	36.04	5.83			4.00	
Blend I+	53.63	37.20	4.69	4.00			0.48
Udział surowców w stanie niewyprażonym, % masowy / raw materials share in the uncalcined state, mass%							
Blend R	54.72	41.87	3.41	-	-	-	-
Blend I	59.34	33.19	4.83	2.64	-	-	-
Blend II	59.51	32.93	4.92	-	2.64	-	-
Blend III	59.50	33.00	4.85			2.64	-
Blend I+	59.02	34.11	3.91	2.64			0.32

moduł *LSF*, a druga na zastąpieniu absorpcji popiołowej stałym dodatkiem szkła.

W tablicy 3 przedstawiono wyniki obliczeń namiaru surowcowego w przeliczeniu na stan niewyprażony oraz wyprażony, natomiast w tablicy 4 zaprezentowano teoretyczne składy chemiczne projektowanych klinkierów portlandzkich wraz z odpowiadającymi im modułami chemicznymi.

Wybraną metodą oceny spiekalności zestawów klinkierowych była eksperymentalna metoda Musikasa, która polega na prażeniu pastylek przygotowanych z zestawów klinkierowych w 7 różnych temperaturach i oznaczeniu w zawartości wolnego wapna. W założeniu metody spadek zawartości wolnego wapna jest związany z syntezą faz klinkieru portlandzkiego. Procedura wypalania pastylek zestawów surowcowych jest opisana przez Blaise i in. (25). Sam wskaźnik klinkieryzacji *ZK* jest oznaczany z następującej zależności:

$$ZK = 600 / (C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6) \quad [3]$$

gdzie: $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ i C_6 oznaczają zawartość wolnego wapna w próbkach namiaru surowcowego, prażonych przez 20 minut w temperaturach: 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C. Bezpośrednio po wypaleniu próbki zostały zabezpieczone przed wilgocią w hermetycznych pojemnikach. Tuż przed oznaczeniem zawartości wolnego wapna sproszkowano je w moździerzu agatowym do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Oznaczenie zawartości wolnego wapna przeprowadzono metodą z użyciem glikolu etylenowego (26, 27).

Pastyłki do badań spiekalności przygotowano metodą formowania półsuchego. Po wysuszeniu surowce zostały rozdrobnione do zbliżonej powierzchni właściwej. Ze względu na swoją małą twardość margiel uległ nieco większemu rozdrobnieniu, mimo zastosowania najkrótszego czasu mielenia. Proces mielenia wybranych odpadów szklanych oraz surowców cementowych przeprowadzono w laboratoryjnym młynie kulowym z komorą nylonową oraz mielnikami korundowymi. Powierzchnię właściwą proszków oznaczono metodą Blaine'a (28), a uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Po zmieleniu surowce wysuszono do stałej masy w 105°C, a następnie odważono zestawy [tablica 3] tak żeby łączna masa zestawów wynosiła 100,00 g. Do każdego z zestawów wprowadzono 1 g organicznego lepiszcza - suchą dekstrynę. Kolejnym krokiem była 30 minutowa homogenizacja na sucho w homogenizatorze bębnowym. Następnie do mieszanek wprowadzono 10% wody destylowanej, po czym przygotowano granulát poprzez dwukrotne przetarcie wilgotnej mieszanki na sicie o oczku okrągłym o średnicy 2 mm. Granulat zamknięto w woreczkach strunowych, homogenizowano, a po dobie leżakowania mającego na celu wyrównanie wilgotności granulatu, przystąpiono do formowania pastylek w cylindrycznej formie metalowej o średnicy wewnętrznej 30 mm. Zastosowano dwustopniowe prasowanie. W pierwszym stopniu zastosowano ciśnienie prasowania 1 MPa [odpowietrzenie masy], a następnie przyłożono ciśnienie 3 MPa.

$$ZK = 600 / (C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6) \quad [3]$$

where: $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ i C_6 indicate the content of free lime in samples of raw material calcined for 20 minutes at temperatures: 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C. Immediately after firing, the samples were protected against moisture in airtight containers. Just before determining the content of free lime, it was powdered in an agate mortar to a grain size of less than 0.06 mm. The content of free lime was determined using the ethylene glycol method (26, 27).

Pellets for burnability tests were prepared by semi-dry molding. After drying, the raw materials were crushed to a similar specific surface area. Due to its low hardness, the marl was slightly more fragmented despite the shortest grinding time. The grinding process of selected glassy waste and cement raw materials was carried out in a laboratory ball mill with a nylon chamber and corundum grinding media. The specific surface area of the powders was determined using the Blaine method (28), and the results are presented in Table 5.

After grinding, the raw materials were dried to a constant mass at 105 °C and then the batches were weighed [Table 3] so that the total mass of the batch was 100.00 g. Each batch was supplemented with 1 g of organic binder - dry dextrin. The next step was 30 minutes of dry homogenization in drum homogenizers. Then, 10 % distilled water was added to the mixtures and the granulate was prepared by rubbing the wet mixture twice on a sieve with a round mesh of 2 mm diameter. The granulate was closed in string bags, homogenized, and after a day of resting to equalize the granulate moisture content, the pellets were formed in a cylindrical metal mold with an internal diameter of 30 mm. Two-stage pressing was used. In the first stage, a pressure of 1 MPa [mass venting] was applied, and then a pressure of 3 MPa was applied.

Tablica 4 / Table 4

Skład chemiczny oraz obliczone moduły zestawów klinkierowych
Chemical composition and calculated modules of clinker samples

Składnik Component	Blend R	Blend I	Blend II	Blend III	Blend I+
	Zawartość, % masowy / content, mass%				
CaO	61.73	61.54	61.54	61.46	61.62
SiO ₂	19.70	19.71	19.72	19.69	19.67
Al ₂ O ₃	4.69	4.25	4.23	4.26	4.67
Fe ₂ O ₃	3.52	3.96	3.99	3.95	3.52
MgO	5.17	5.24	5.24	5.34	5.22
SO ₃	0.97	0.85	0.83	0.84	0.84
Na ₂ O	0.13	0.66	0.70	0.73	0.66
K ₂ O	1.26	1.09	1.07	1.07	1.09
Cl	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
reszta	2.80	2.64	2.63	2.63	2.66
Chemical modules / Moduły chemiczne [Ø]					
LSF	98	98	98	98	98
MK	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
AM	1.33	1.07	1.06	1.08	1.33

Tablica 5 / Table 5

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA SUROWCÓW PO ZMIELeniu
SPECIFIC SURFACE AREA OF GROUND RAW MATERIALS

Składnik / Component	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm ² /g
Szkło 1 / Glass 1	5000 ± 100
Szkło 2 / Glass 2	5050 ± 100
Szklisty szlam poszlifierski Grinding sludge	6350 ± 100
Wapniel / Limestone	6200 ± 100
Margiel / Marl	7300 ± 100
Syderyt / Siderite	5800 ± 100

Oprócz badań spiekalności Musikasa dla wybranych zestawów klinkierowych wykonano pomiary termiczne DTA/TG połączoną z analizą gazów. Wybrane zestawy to: zestaw referencyjny - „Blend R”, zestaw z kontrolowanym modulem AM – „Blend I+” oraz zestaw „Blend III”, o najkorzystniejszych parametrach spiekalności. W tej serii badań zestawy nie zawierały lepiszcza w postaci dekstryny. Pomiary wykonano z użyciem aparatu STA 449F3 Jupiter Netzsch. Szybkość nagrzewania wynosiła 15°C/min. Pomiary połączono z analizą gazów za pomocą analizy gazów wydzielonych EGA [QMS – kwadropolowy spektrometr mas]. Pomiar prowadzono w atmosferze syntetycznego powietrza o przepływie 40 ml/min. Analizę gazów wykonano w zakresie m/z od 1 do 180. Pomiar prowadzono w zakresie wypalania klinkieru, czyli od temperatury pokojowej do temperatury 1450°C.

Wykonano również obserwacje mikroskopowe klinkierów wypalonych w temperaturze 1450°C. Powierzchnie przełamów obserwowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM 5400 współpracującym z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS, Oxford Instrument LINK ISIS 300. Napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV. Prąd wiązki ustawiono na 1,6 nA [przy użyciu klatki Faradaya]. Przełamy próbek przed obserwacją napyłano węglem.

Jakościowy skład fazowy określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD] przy użyciu dyfraktometru PHILIPS PW 1050/70. Zastosowano lampę rentgenowską Cu K_{α1} ze standardowym ustawieniem Bragg-Brentano. Zakres kątowy skanowania od 5° do 65° 2 theta, z długością kroku 0,05.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Spiekalność według metody Musikasa

W tablicy 6 przedstawiono wyniki oznaczenia zawartości wolnego wapna dla wszystkich pięciu zestawów klinkierowych we wszystkich badanych temperaturach. Dodatkowo pokazano wartości wskaźników spiekalności ZK, obliczone na podstawie równania 3. Na rysunku 1 zamieszczono wykres tych danych w postaci krzywych zależności ilości wolnego wapna od temperatury.

Interpretacja wskaźnika spiekalności ZK według metody Musikasa wskazuje, że im wyższa jego wartość, tym lepsza spiekalność ze-

In addition to the Musikas burnability tests for selected clinker batches, DTA/TG thermal measurements combined with gas analysis were performed. The selected batches are: reference batch - “Blend R”, batch with controlled AM module - “Blend I+” and batch “Blend III”, with the most favourable burnability parameters. In this series of tests, the batches did not contain a binder in the form of dextrin. The measurements were performed using a STA 449F3 Jupiter Netzsch apparatus. The heating rate was 15°C/min. The measurements were coupled to gas analysis using EGA [QMS – quadrupole mass spectrometer] analysis. The measurement was carried out in a synthetic air atmosphere with a flow rate of 40 ml/min. Gas analysis was performed in the m/z range from 1 to 180. The measurement was carried out in the clinker firing range, i.e. from room temperature to 1450°C.

Microscopic observations were also made of clinkers fired at 1450°C. The fracture surfaces were observed using a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope cooperating with an EDS X-ray microanalyzer, Oxford Instrument LINK ISIS 300. Accelerating voltage was 15 kV. The beam current was set to 1.6 nA [using a Faraday cage]. Sample fractures were carbon-sputtered prior to observation.

The qualitative phase composition was determined by X-ray diffraction [XRD] using a PHILIPS PW 1050/70 diffractometer. A Cu K_{α1} X-ray tube with a standard Bragg-Brentano setup was used. The scanning angular range was from 5° to 65° 2 theta, with a step length of 0.05.

3. Results and discussion

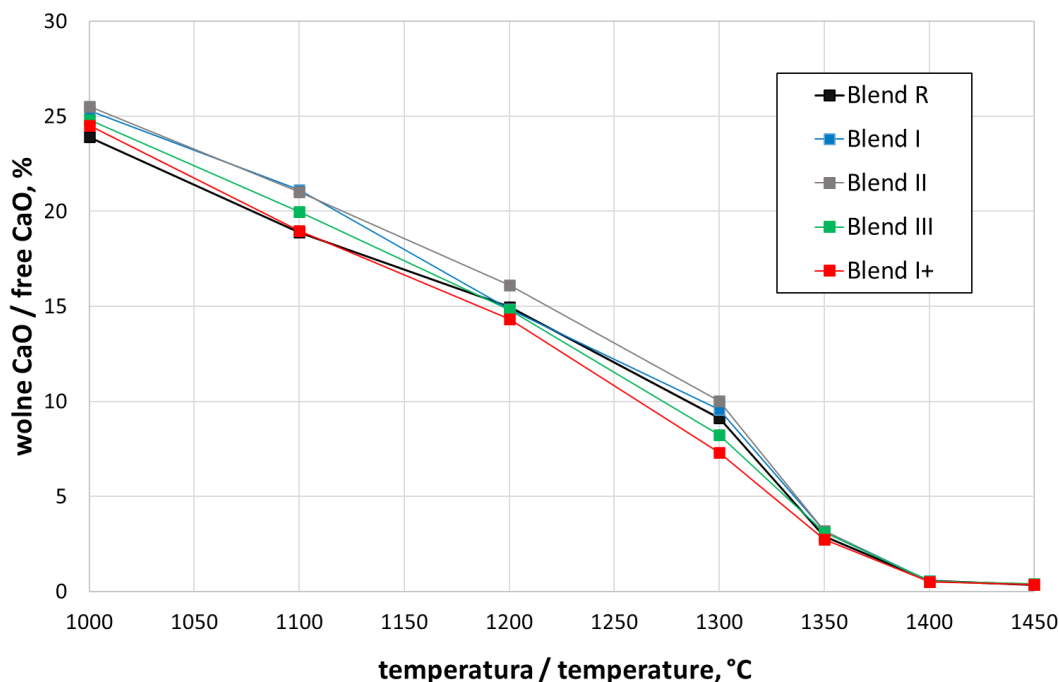
3.1. Burnability according to Musikas method

Table 6 presents the results of determining the free lime content for all five clinker batches at all tested temperatures. Additionally, the values of the burnability indices ZK, calculated on the basis of equation 3, are shown. Figure 1 presents a graph of these data in the form of curves of the dependence of the free lime amount on temperature.

Tablica 6 / Table 6

WYNIKI OZNACZEŃ ZAWARTOŚCI WOLNEGO WAPNA W KLINKIERZE
FREE LIME CONTENT IN CLINKER

Temperatura Temperature, °C	Zawartość wolnego CaO, % masowy / Free CaO content, mass %				
	Blend R	Blend I	Blend II	Blend III	Blend I+
1000	23.9	25.3	25.5	24.8	24.5
1100	18.9	21.1	21.0	20.0	19.0
1200	15.0	14.8	16.1	14.8	14.3
1300	9.1	9.6	10.0	8.3	7.3
1350	2.9	3.2	3.2	3.1	2.7
1400	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
1450	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZK	4.49	4.24	4.12	4.46	4.73



Rys. 1. Ilość wolnego CaO w zestawach klinkierowych prażonych w poszczególnych temperaturach

Fig. 1. Free CaO amount in clinker samples sintered at particular temperatures

stawu surowcowego. Wszystkie badane zestawy charakteryzowały się bardzo dobrą [3.7–4.2] lub nawet doskonałą spiekalnością [$ZK > 4.2$] (29), jednak między nimi występowały istotne różnice. W zestawie referencyjnym wartość wskaźnika spiekalności wynosiła około 4.5. Natomiast w zestawach zawierających dodatki szkła [Blend I i Blend II] wartość ZK uległa obniżeniu. Główną przyczyną tego zjawiska było prawdopodobnie obniżenie modułu glinowego w porównaniu do klinkieru referencyjnego, co skutkowało niedoborem Al_2O_3 . W stosunku do zestawu referencyjnego, zestawy Blend I i Blend II wykazywały podwyższoną zawartość wolnego CaO jedynie do temperatury 1350 °C – w zakresie, w którym zachodzi synteza faz zawierających tlenek glinu, takich jak $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ oraz faz pośrednich $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (5, 22).

Potwierdzeniem tej interpretacji są wyniki uzyskane dla zestawu Blend I+, który stanowił modyfikację zestawu Blend I poprzez uzupełnienie niedoboru Al_2O_3 w celu uzyskania identycznego modułu glinowego jak w zestawie referencyjnym. Wprowadzenie tej korekty doprowadziło do poprawy spiekalności ZK , a nawet jej przewyższenia względem wartości uzyskanej dla zestawu referencyjnego Blend R.

Z kolei w zestawie Blend III, zawierającym szlam szklisty, uzyskano porównywalny współczynnik spiekalności ZK , pomimo obniżonego modułu glinowego. W tym przypadku prawdopodobnie zadziałał efekt dużej powierzchni właściwej tego odpadu oraz/lub jego amorficzna struktura, co mogło wpłynąć na poprawę spiekalności.

3.2. Analiza termiczna DTA/TG / DTA/TG thermal analysis

Na rys. 2 i 3 zamieszczono wyniki DTA, na rys. 4 zamieszczono krzywe termogravimetryczne TG, natomiast na rysunku 5 krzywe DTG – pierwsza pochodna z termogravimetrii. Trzy kolejne

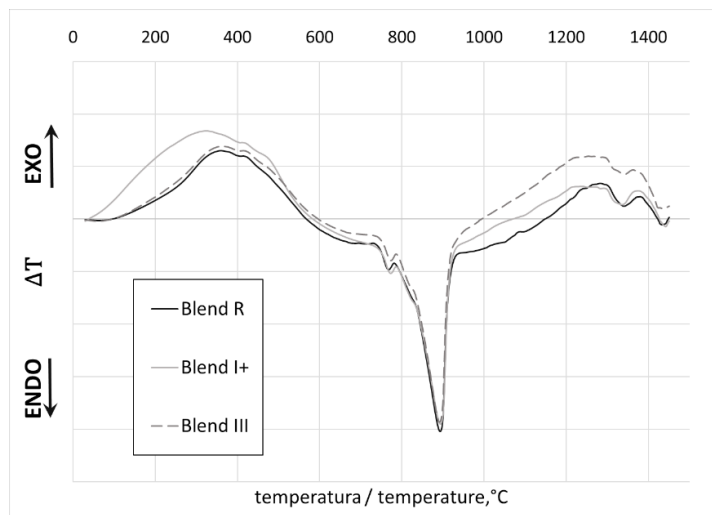
The interpretation of the burnability index ZK according to the Musikas method indicates that the higher its value, the better the burnability of the raw material composition. All tested batches were characterized by very good [3.7–4.2] or even excellent burnability [$ZK > 4.2$] (29), but there were significant differences between them. In the reference set the burnability index value was approximately 4.5. However, in the batches containing glass additives [Blend I and Blend II] the ZK value was reduced. The main reason for this phenomenon was probably the decrease of the alumina modulus compared to the reference clinker, which resulted in Al_2O_3 deficiency. Compared to the reference batch, Blend I and Blend II sets showed increased free CaO content only up to 1350 °C – in the range where the synthesis of phases containing alumina, such as $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ and intermediate phases $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ takes place (5, 22).

This interpretation is confirmed by the results obtained for the Blend I+ batch, which was a modification of the Blend I by supplementing the Al_2O_3 deficiency in order to obtain the same alumina module as in the reference batch. The introduction of this correction led to an improvement in ZK burnability, and even surpassing the value obtained for the Blend R reference batch.

In turn, in the Blend III, containing glassy sludge, a comparable burnability coefficient ZK was obtained, despite the reduced alumina module. In this case, the effect of the high specific surface of this waste and/or its amorphous structure were probable reasons, which could have improved burnability.

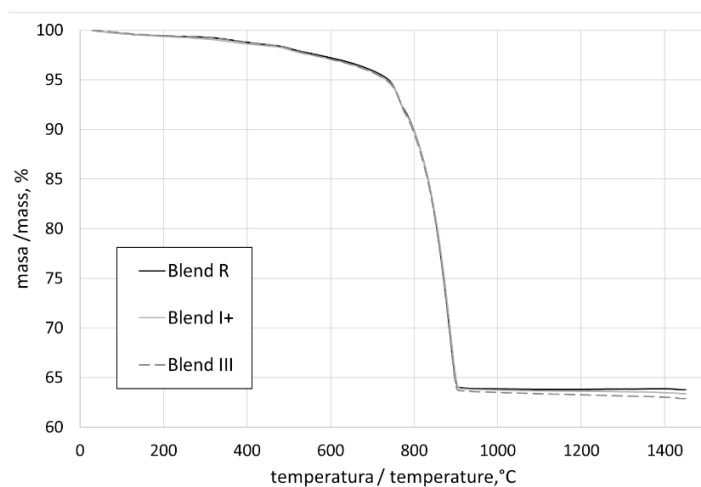
3.2. DTA/TG thermal analysis

Figures 2 and 3 show the DTA results, Figure 4 shows the TG thermogravimetric curves, and Figure 5 shows the DTG curves – the first derivative of thermogravimetry. The next three figures



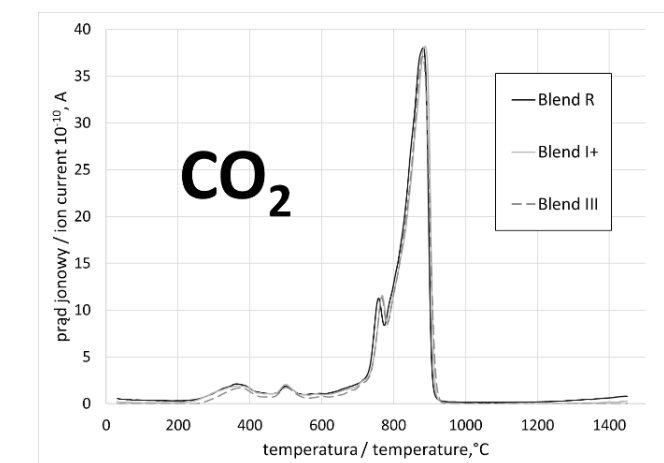
Rys. 2. Krzywe DTA wybranych mieszanek surowcowych

Fig. 2. DTA curves of selected raw material mixtures



Rys. 4. Krzywe TG wybranych mieszanek surowcowych

Fig. 4. TG curves of selected raw material mixtures

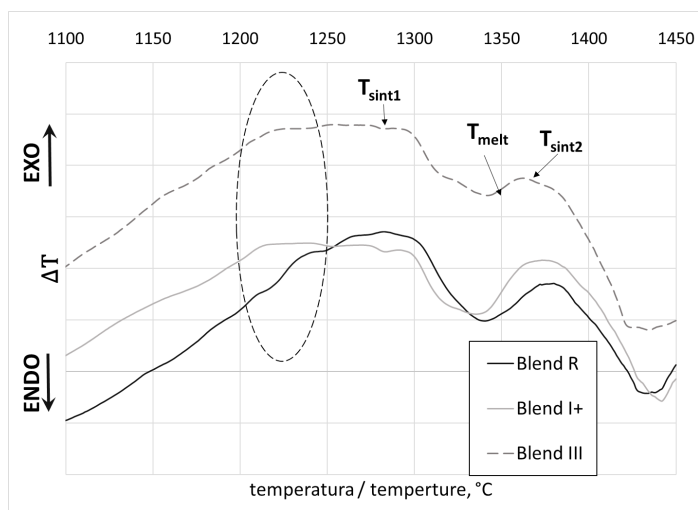


Rys. 6. Wydzielanie CO₂ w trakcie obróbki termicznej zestawów klinkierowych

Fig. 6. CO₂ emission during thermal processing of clinker samples

rysunki przedstawiają wyniki wydzielających się gazów w funkcji temperatury: CO₂ [rys. 6], H₂O [rys. 7] i SO₂ [rys. 8].

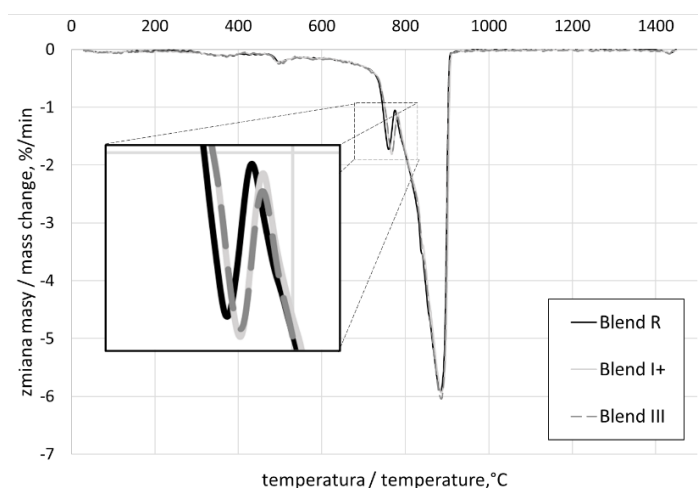
Analiza krzywych termicznych klinkierowych zestawów surowcowych wskazuje, że we wszystkich występują te same procesy,



	T _{sint1} , °C	T _{melt} , °C	T _{sint2} , °C
Blend R	1282	1340	1380
Blend I+	1237	1335	1373
Blend III	1254	1342	1362

Rys. 3. Krzywe DTA mieszanek surowcowych wraz z analizą efektów termicznych

Fig. 3. Raw materials mixtures DTA curves with thermal effects analysis



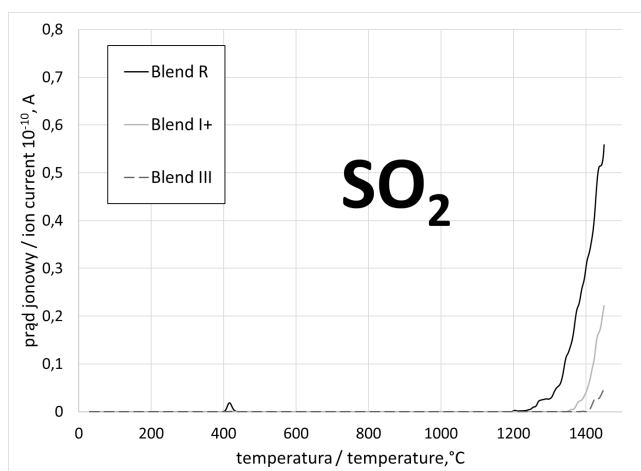
Rys. 5. Krzywe DTG wybranych mieszanek surowcowych

Fig. 5. DTG curves of selected raw material mixtures

show the results of gas evolution as a function of temperature: CO₂ [Fig. 6], H₂O [Fig. 7] and SO₂ [Fig. 8].

Thermal curves analysis of the clinker raw material batches indicate that the same processes occur in all of them, but there are some small quantitative differences and shifts in the temperatures at which these processes occur. The most important processes that can be identified from the thermal curves obtained are discussed below, along with a discussion of any differences that occur between the raw material batches. These processes, in order of increasing temperature, are as follows.

1. Temperature range 20 °C – 240 °C – endothermic effect associated with H₂O release – dehydration of water physically adsorbed on the grain surface and dehydration of interlayer water



Rys. 8. Wydzielanie SO_2 w trakcie obróbki termicznej zestawów klinkierowych

Fig. 8. SO_2 emission during thermal treatment of clinker samples

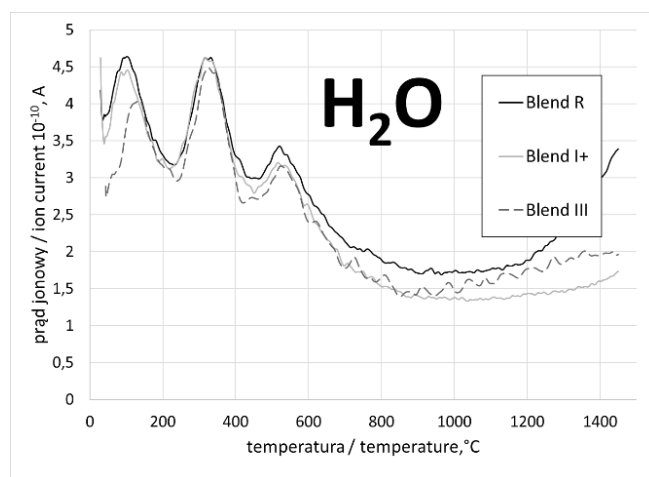
jednakże istnieją pewne niewielkie różnice ilościowe oraz przesunięcia temperatur występowania tych procesów. Poniżej omówiono najważniejsze procesy, które można zidentyfikować na podstawie uzyskanych krzywych termicznych, wraz z dyskusją ewentualnych różnic występujących pomiędzy zestawami surowcowymi. Procesy te, w kolejności rosnącej temperatury, są następujące:

1. Zakres temperatur $20^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$ – efekt endotermiczny powiązany z wydzielaniem H_2O – dehydratacja wody fizycznie zaadsorbowanej na powierzchni ziaren oraz dehydratacja wody międzypakietowej minerałów ilastych. Istnieją pewne różnice pomiędzy zestawami, ale nie są one istotne z punktu widzenia poznawczego.

2. Zakres temperatur $240^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ – egzotermiczny proces powiązany z wydzielaniem H_2O i CO_2 – spalanie substancji organicznej. Krzywa DTA w tym zakresie wydaje się być dwumodalna, co jednak nie ma swojego potwierdzenia w emitowanych gazach i prawdopodobnie jest konsekwencją nałożenia efektu endotermicznego [w okóło 400°C] na efekt egzotermiczny spalania. Prawdopodobnie jest to dehydratacja chemiczna np. portlandytu lub geothytu. Nie ma istotnych różnic pomiędzy zestawami.

3. Zakres temperatur $470^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ – występuje kilka efektów, które powiązane są z wydzielaniem H_2O i CO_2 . Biorąc pod uwagę zakres temperatur emisji gazów nie jest to spalanie substancji organicznej, natomiast są to efekty związane z obecnością syderytu [nośnik żelaza] i minerałów ilastych. Syderyt w tym zakresie temperaturowym ulega endotermicznej dekarbonatyzacji [wydzielanie CO_2] przerwanej egzotermicznym procesem utlenienia żelaza Fe^{2+} do Fe^{3+} , natomiast minerały ilaste ulegają dehydroksylacji [wydzielanie H_2O] (30). Nie ma istotnych różnic pomiędzy zestawami.

4. Zakres temperatur $600^\circ\text{C} - 920^\circ\text{C}$ – co najmniej dwa efekty endotermiczne połączone z wydzielaniem CO_2 . Są to reakcje dekarbonatyzacji węglanów, przy czym mniejszy efekt występujący w zakresie temperatur $720 - 780^\circ\text{C}$ jest związany z obecnością dolomitu, drugi dominujący i bardziej rozległy jest związany z rozkładem termicznym kalcytu (w mniejszym stopniu również z drugim



Rys. 7. Wydzielanie H_2O w trakcie obróbki termicznej zestawów klinkierowych

Fig. 7. H_2O emission during thermal treatment of clinker samples

of clay minerals. There are some differences between the sets, but they are not significant from a cognitive point of view.

2. Temperature range $240^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ – exothermic process associated with H_2O and CO_2 release - combustion of organic matter. The DTA curve in this range seems to be bimodal, which is not confirmed by the emitted gases and is probably a consequence of the endothermic effect [at about 400°C] superimposed on the exothermic effect of combustion. This is probably chemical dehydration of e.g. portlandite or geothite. There are no significant differences between the batches.

3. Temperature range $470^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ – there are several effects that are related to the release of H_2O and CO_2 . Considering the temperature range of gas emissions, this is not combustion of organic matter, but these are effects related to the presence of siderite [iron source] and clay minerals. In this temperature range, siderite undergoes endothermic decarbonation [CO_2 release] interrupted by the exothermic process of iron oxidation Fe^{2+} to Fe^{3+} , while clay minerals undergo dehydroxylation [H_2O release] (30). There are no significant differences between the batches.

4. Temperature range $600^\circ\text{C} - 920^\circ\text{C}$ – at least two endothermic effects combined with CO_2 release. These are carbonate decarbonation reactions, where the smaller effect occurring in the temperature range $720^\circ\text{C} - 780^\circ\text{C}$ is related to the presence of dolomite, the second dominant and more extensive is related to the thermal decomposition of calcite [to a lesser extent also to the second degree of thermal decomposition of dolomite]. What deserves attention is the shift of the first effect towards higher temperatures in the case of batches in which glass was introduced. This shift is clearly visible on the DTG curve [enlarged in Fig. 5] and on the CO_2 mass spectrum [Fig. 6]. However, it is probably a secondary, insignificant effect related to the higher amount of dolomite introduced through limestone in batches with glass [Table 3].

5. Temperature range $1100^\circ\text{C} - 1310^\circ\text{C}$ – exothermic reactions, which in most cases are not associated with gas emission. This is a stage of both physical and reaction sintering, i.e. synthesis of

stopniem rozkładu termicznego dolomitu). To co zasługuje na uwagę to przesunięcie pierwszego efektu w kierunku wyższych temperatur w przypadku zestawów, w których wprowadzono szkło. Przesunięcie to jest dobrze widoczne na krzywej DTG [powiększenie na rys. 5] oraz na widmie masowym CO₂ [rys. 6]. Prawdopodobnie jest to jednak wtórny, mało istotny efekt związany z większą ilością dolomitu wprowadzonego poprzez kamień wapienny w zestawach ze szkłem [tablica 3].

5. Zakres temperatur 1100°C – 1310°C – reakcje egzotermiczne, które w większości przypadków nie są związane z emisją gazów. Jest to etap zarówno spiekania fizycznego, jak i reakcyjnego, czyli syntezy nowych faz. Pomiedzy zestawem referencyjnym a zestawami ze szkłem można wyróżnić dwie kluczowe różnice. Pierwsza pojawia się w temperaturach 1200°C – 1250°C, co zostało uwidocznione na wykresach DTA [rys. 3]. W tym zakresie temperatur w obu zestawach ze szkłem obserwuje się silniejsze reakcje egzotermiczne w porównaniu do zestawu referencyjnego. Ta różnica skłoniła do przeprowadzenia dodatkowych analiz fazowych XRD na spiekach z temperatury 1200°C z metody Musikasa. Druga różnica, która może być wynikiem wcześniej zanotowanej zmiany, to przesunięcie maksimum efektu egzotermicznego spiekania w kierunku niższych temperatur dla próbek zawierających stłuczkę szklaną [temperatura „T_{sint1}” na rys. 3].

6. Zakres temperatur 1310°C – 1350°C – w tym przedziale procesy endotermiczne dominują energetycznie, stopniowo wygaszając dotychczasowe egzotermiczne procesy spiekania i syntezy. Do potencjalnych procesów endotermicznych można zaliczyć: topienie, parowanie oraz rozpad prowadzący do powstania fazy gazowej [SO₂]. Analiza temperatury występowania ekstremum „T_{melt}” [rys. 3] nie wskazuje istotnych różnic między zestawami, jednak próbka referencyjna w tym zakresie zaczyna wydzielać SO₂, co najprawdopodobniej jest efektem termicznego rozpadu siarczanów. Tego zjawiska nie zanotowano w próbkach zawierających dodatek szkła.

7. Zakres temperatur 1350°C – 1450°C – drugi egzotermiczny zakres syntezy. W tej temperaturze energetycznie zaczyna dominować egzotermiczna reakcja syntezy alitu z udziałem wcześniej utworzonej fazy ciekłej. Analiza temperatury występowania ekstremum „T_{sint2}” [rys. 3] wykazuje niewielkie przesunięcie w kierunku niższych temperatur dla zestawów zawierających stłuczkę szklaną, szczególnie dla zestawu Blend III. W tym zakresie we wszystkich próbkach obserwuje się wydzielanie SO₂, jednak temperatura początku tego procesu oraz intensywność emisji różnią się znacznie między próbkami. W zestawach z dodatkiem szkła wydzielanie SO₂ jest przesunięte w kierunku wyższych temperatur.

Ze względu na doniesienia literaturowe dotyczące lotności związków alkalicznych (5, 22), analiza gazów została przeprowadzona w szerokim zakresie stosunków m/z cząstek, obejmującym wartości od 1 do 180. Mimo to nie stwierdzono emisji związków sodu. To jednak nie wyklucza takiej emisji, jednakże lotne związki sodu znane są z intensywnej kondensacji na chłodnych powierzchniach, a taką niewątpliwie chłodną powierzchnią jest kapilara spektrometru masowego EGA.

new phases. There are two key differences between the reference batches and the batches with glass. The first one appears at temperatures 1200 °C – 1250 °C, which is shown in the DTA graphs [Fig. 3]. In this temperature range, stronger exothermic reactions are observed in both batches with glass compared to the reference batch. This difference prompted additional XRD phase analyses on sinters from the temperature of 1200 °C using the Musikas method. The second difference, which may be the result of the previously noted change, is the shift of the maximum of the exothermic sintering effect towards lower temperatures for samples containing glass cullet [temperature “T_{sint1}” in Fig. 3].

6. Temperature range 1310 °C – 1350 °C – in this range endothermic processes dominate energetically, gradually extinguishing the previous exothermic processes of sintering and synthesis. Potential endothermic processes include: melting, evaporation and decomposition leading to the formation of the gas phase [SO₂]. Analysis of the temperature of the occurrence of the extreme “T_{melt}” [Fig. 3] does not indicate significant differences between the batches, however the reference sample in this range begins to release SO₂, which is most likely the effect of thermal decomposition of sulphates. This phenomenon was not observed in samples containing the addition of glass.

7. Temperature range 1350 °C – 1450 °C – the second exothermic synthesis range. At this temperature, the exothermic alite synthesis reaction with the participation of the previously formed liquid phase begins to dominate energetically. Analysis of the temperature of the occurrence of the “T_{sint2}” extreme [Fig. 3] shows a slight shift towards lower temperatures for batches containing glass cullet, especially for the Blend III. In this range, SO₂ release is observed in all samples, but the temperature at which this process begins and the intensity of emission differ significantly between samples. In sets with the addition of glass, SO₂ release is shifted towards higher temperatures.

Due to literature reports on the volatility of alkali compounds (5, 22), the gas analysis was performed in a wide range of m/z ratios of particles, covering values from 1 to 180. Despite this, no emission of sodium compounds was observed. This does not exclude such emission, however, volatile sodium compounds are known for intensive condensation on cold surfaces, and such a cold surface is undoubtedly the capillary of the EGA mass spectrometer.

The last, most important issue of the thermal analysis results is the analysis of the benefits resulting from the reduction of CO₂ emissions by introducing a non-calcite CaO source in the glassy waste. For the purposes of this analysis, the following were calculated:

ΔCO₂^T - percentage point reduction of CO₂ emissions associated with the use of a calcite-free calcium oxide source in glassy waste - calculated from the share of waste in the calcined batch, the CaO content and the molar-to-mass proportions of CaO [M = 56] and CO₂ [M = 44];

%ΔCO₂^T – percentage reduction in CO₂ emissions associated with the use of a non-calcite source of calcium oxide in glassy waste – theoretically calculated as above; ΔTG₆₀₀₋₉₂₀ - mass loss associ-

Ostatnią, najistotniejszą kwestą analizy wyników termicznych jest analiza korzyści wynikających z ograniczenia emisji CO₂ poprzez wprowadzeniu bezkalcytowego źródła CaO w odpadach szklistych. Do celów tej analizy wyliczono:

ΔCO_2^T – zmniejszenie punktów procentowych emisji CO₂ związane z zastosowaniem bezkalcytowego źródła tlenku wapnia w odpadzie szklistym - obliczony z udziału odpadu w wyprażonym zestawie, zawartości w nim CaO oraz proporcji molowo-masowych CaO (M = 56) i CO₂ (M = 44).

$\%\Delta\text{CO}_2^T$ – procentowy spadek emisji CO₂ związane z zastosowaniem bezkalcytowego źródła tlenku wapnia w odpadzie szklistym – obliczony teoretycznie jak wyżej

$\Delta\text{TG}_{600-920}$ – ubytek masy związany z dekarbonatyzacją zestawu klinkierowego w zakresie temperatur 600°C – 920°C

$\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$ – zmniejszenie punktów procentowych emisji CO₂ związane z zastosowaniem bezkalcytowego źródła tlenku wapnia w odpadzie szklistym – obliczony z TG

$\%\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$ – procentowy spadek emisji CO₂ związane z zastosowaniem bezkalcytowego źródła tlenku wapnia w odpadzie szklistym – obliczony z TG

Oszacowane z pomiarów TG [tablica 7] korzyści wynikające z ograniczenia emisji CO₂ poprzez zastosowania szkła jako bezkalcytowego nośnika CaO są znikome dla Blend I+, a w przypadku Blend III w ogóle ich nie można wykazać.

3.3. Analiza mikrostruktury klinkieru

Na rys. 9–13 zamieszczono poglądowe obrazy SEM wykonane przy tych samych powiększeniach. Analiza mikrostrukturalna obejmowała jedynie spieki z temperatury 1450°C. Dla niektórych charakterystycznych i powtarzających się elementów mikrostruktury wykonano analizę EDS. Należy jednak uwzględnić, że podane składy chemiczne mają charakter orientacyjny, ze względu na to, że pomiary nie były wykonane na próbkach w formie zgładów, stąd też na wynik pomiaru duży wpływ ma udział składników tła.

Krótki czas spiekania spowodował, że ziarna faz klinkierowych są stosunkowo niewielkich rozmiarów. Największe ziarna alitu z reguły nie przekraczają rozmiarów 30 µm. Ponadto gwałtowny sposób chłodzenia spowodował liczne spękania. Analiza mikrostruktury nie wykazała istotnych różnic pomiędzy klinkierami z dodatkiem szkła w stosunku do klinkieru referencyjnego. Na podstawie obrazów SEM i wyników analizy w mikroobszarach, zidentyfikowano trzy spośród czterech faz cementowych: alit [np.: rys. 11-p.1, rys. 13-p.2], belit [np. rys. 10-p.3] oraz brownmillerit [rys. 9-p.3, rys. 11-p.3, rys. 13-p.1]. Pomimo większej zawartości Na₂O w zestawach z dodatkiem szkła nie znaleziono obszarów o zwiększonej zawartości sodu. Był on dość równomiernie rozproszony, przy czym można było zauważyć fluktuacje zawartości pomiędzy samymi fazami klinkierowymi. Zazwyczaj podwyższone zawartości sodu można zidentyfikować w krzemianach wapnia, głównie w belicie [np. rys. 10-p.3], jak również w alicie [np. rys. 10-p.1], natomiast w mniejszym stopniu w brownmillericie. Część spośród analizowanych ziaren krzemianów wapnia w ogóle nie zawierała sodu [np. rys. 11-p.1, rys. 13-p.2].

ated with decarbonation of the cement batch in the temperature range of 600 °C – 920 °C;

$\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$ – percentage point reduction in CO₂ emissions associated with the use of a calcite-free calcium oxide source in glassy waste - calculated from TG;

$\%\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$ – percentage reduction in CO₂ emissions associated with the use of calcite-free calcium oxide source in glassy waste - calculated from TG.

According to Table 7 the benefits of reducing CO₂ emissions by using glass as a calcite-free CaO source, estimated from TG measurements, are negligible for Blend I+, and cannot be demonstrated at all for Blend III.

3.3. Clinker microstructure analysis

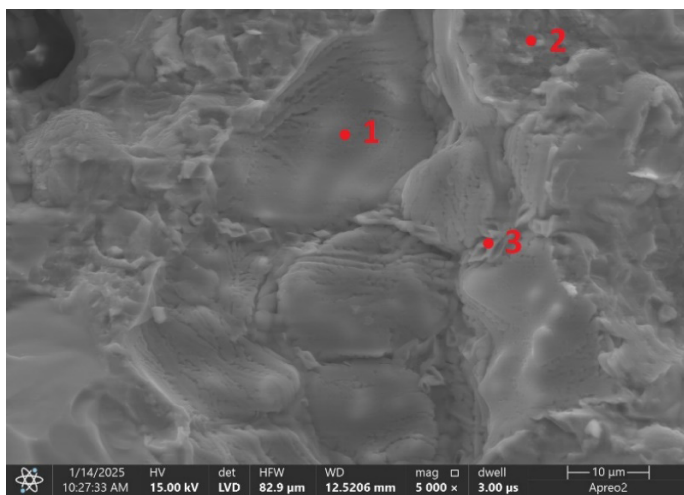
Figs. 9-13 presents illustrative SEM images taken at the same magnifications. Microstructural analysis included only sinters from a temperature of 1450 °C. EDS analysis was performed for some characteristic and repeating elements of the microstructure. However, it should be noted that the given chemical compositions are indicative, due to the fact that the measurements were not performed on samples in the form of microsections, hence the share of background components has a large impact on the measurement result.

The short sintering time caused the grains of the clinker phases to be relatively small. The largest alite grains usually do not exceed 30 µm. In addition, the rapid cooling method caused numerous cracks. Microstructure analysis did not show any significant differences between clinkers with glass additions and the reference clinker. Based on SEM images and micro-regional analysis results, three of the four cement phases were identified: alite [e.g. Fig. 11-p.1, Fig. 13-p.2], belite [e.g. Fig. 10-p.3] and brownmillerite [Fig. 9-p.3, Fig. 11-p.3, Fig. 13-p.1]. Despite the higher Na₂O content in the batches with added glass, no areas with increased sodium content were found. It was quite evenly dispersed, with notice-

Tablica 7 / Table 7

SZACUNKOWE OBNIŻENIE EMISJI CO₂ W ZESTAWACH ZE SZKŁEM
ESTIMATED CO₂ EMISSION REDUCTION FOR GLASS SETS

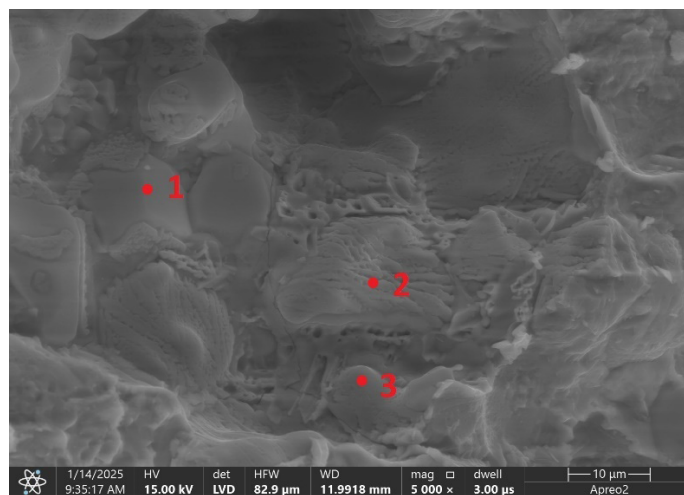
Parametr / Parameter	Blend R	Blend I+	Blend III
udział dodatku szklatego/ share of glass additive [%]	0	2.64	2.64
zawartość CaO w dodatku CaO content in the additive [%]	-	12.40	9.08
ΔCO_2^T ($\%\Delta\text{CO}_2^T$)	0	0.257 (-0.77%)	0.188 (-0.57%)
TG w 600°C / TG in 600°C	97.232	97.088	97.074
TG w 920°C / TG in 920°C	63.945	63.838	63.653
$\Delta\text{TG}_{600-920}$	33.287	33.250	33.421
$\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$ ($\%\Delta\text{CO}_2^{\text{TG}}$)	0	0.037 (-0.11%)	-0.134 (+0.40)



	Point 1	Point 2	Point 3
Na ₂ O	1.21	1.32	0.40
MgO	1.95	1.39	2.64
Al ₂ O ₃	3.34	3.21	14.65
SiO ₂	25.53	22.42	10.95
SO ₃	2.04	3.80	1.16
K ₂ O	0.82	3.24	0.62
CaO	63.31	62.27	57.70
Fe ₂ O ₃	1.79	2.34	11.89

Rys. 9. Mikrostruktura Blend R spiekanego w temperaturze 1450°C

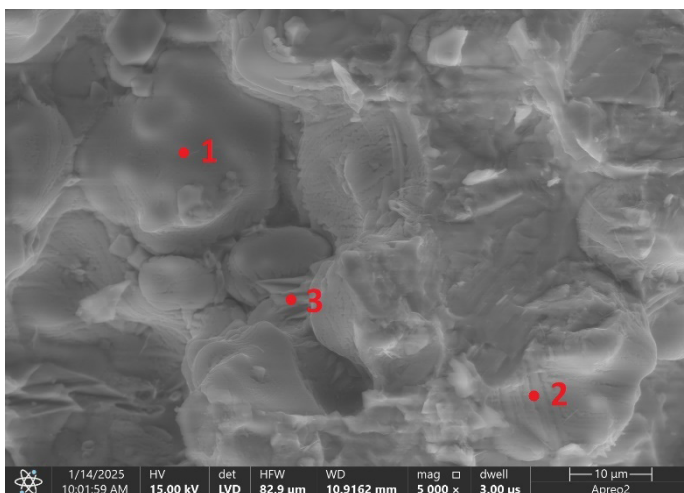
Fig. 9. Microstructure of Blend R sintered at 1450°C



	Point 1	Point 2	Point 3
Na ₂ O	1.42	1.23	1.60
MgO	3.28	1.53	2.63
Al ₂ O ₃	4.17	4.76	4.66
SiO ₂	20.61	24.81	25.23
SO ₃	1.62	2.07	1.93
K ₂ O	0.89	0.88	0.84
CaO	66.21	62.94	60.99
Fe ₂ O ₃	1.80	1.78	2.12

Rys. 10. Mikrostruktura Blend I spiekanego w temperaturze 1450°C

Fig. 10. Microstructure of Blend I sintered at 1450°C



	Point 1	Point 2	Point 3
Na ₂ O	-	0.32	0.88
MgO	0.59	1.16	3.01
Al ₂ O ₃	1.60	2.49	14.41
SiO ₂	17.79	24.71	9.77
SO ₃	0.85	1.29	1.62
K ₂ O	0.76	0.71	0.99
CaO	75.73	67.33	55.04
Fe ₂ O ₃	2.68	1.99	14.27

Rys. 11. Mikrostruktura Blend II spiekanego w temperaturze 1450°C

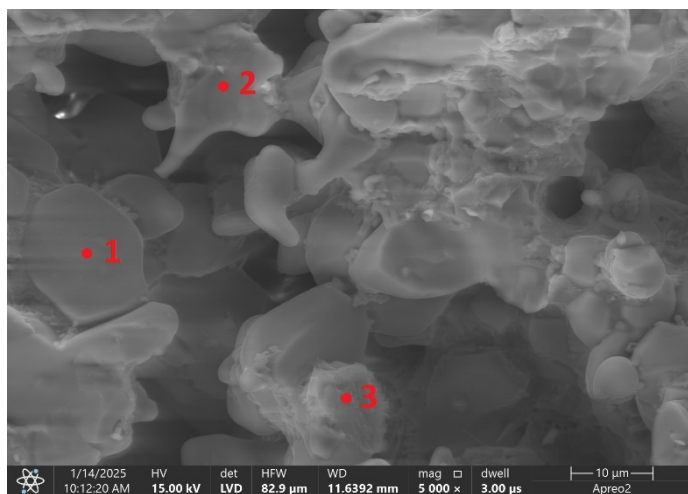
Fig. 11. Microstructure of Blend II sintered at 1450°C

able content fluctuations between the clinker phases themselves. Typically, elevated sodium contents can be identified in calcium silicates, mainly in belite [e.g. Fig. 10-p.3], as well as in alite [e.g. Fig. 10-p.1], and to a lesser extent in brownmillerite. Some of the analysed calcium silicate grains did not contain any sodium [e.g. Fig. 11-p.1, Fig. 13-p.2].

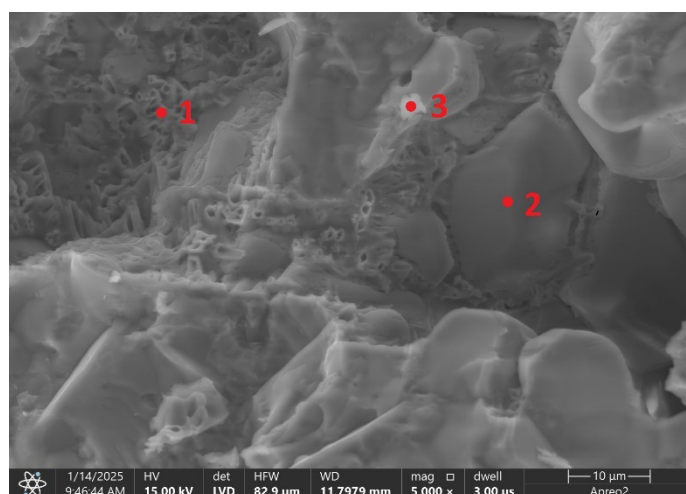
3.4. Phase composition analysis

DTA analysis of clinker batches showed that where glass cullet was added, there were differences in the course of curves in the temperature range of 1200 – 1250 °C compared to the batches without glass. In this temperature range, the share of exothermic processes associated with the formation of phases increases. Therefore, a phase analysis of sinters heated at 1200 °C was performed. The diffractograms of sinters are shown in Fig. 14.

All the analysed samples have practically the same qualitative phase composition and contain mainly larnite [belite] as well as free calcium oxide and portlandite. The presence of portlandite is the effect of hydration of hygroscopic calcium oxide, which occurs during the preparation of the sample for testing. Quantitative differences result only from the mutual proportion of free lime and portlandite, hence they are not significant from the point of view of the purpose of the research.



	Point 1	Point 2	Point 3
Na ₂ O	0.63	-	0.99
MgO	2.07	1.52	1.91
Al ₂ O ₃	2.45	2.19	2.44
SiO ₂	21.46	19.38	19.73
SO ₃	0.35	0.57	2.18
K ₂ O	0.21	0.40	1.20
CaO	71.28	74.39	70.15
Fe ₂ O ₃	1.54	1.54	1.40



	Point 1	Point 2	Point 3
Na ₂ O	0.46	-	0.86
MgO	3.72	1.70	2.75
Al ₂ O ₃	17.23	2.36	4.11
SiO ₂	7.87	18.75	19.86
SO ₃	0.27	-	0.20
K ₂ O	0.16	-	
CaO	56.05	75.25	69.81
Fe ₂ O ₃	14.24	1.92	2.42

Rys. 13. Mikrostruktura Blend I+ spiekanego w temperaturze 1450°C

Fig. 13. Microstructure of Blend I+ sintered at 1450°C

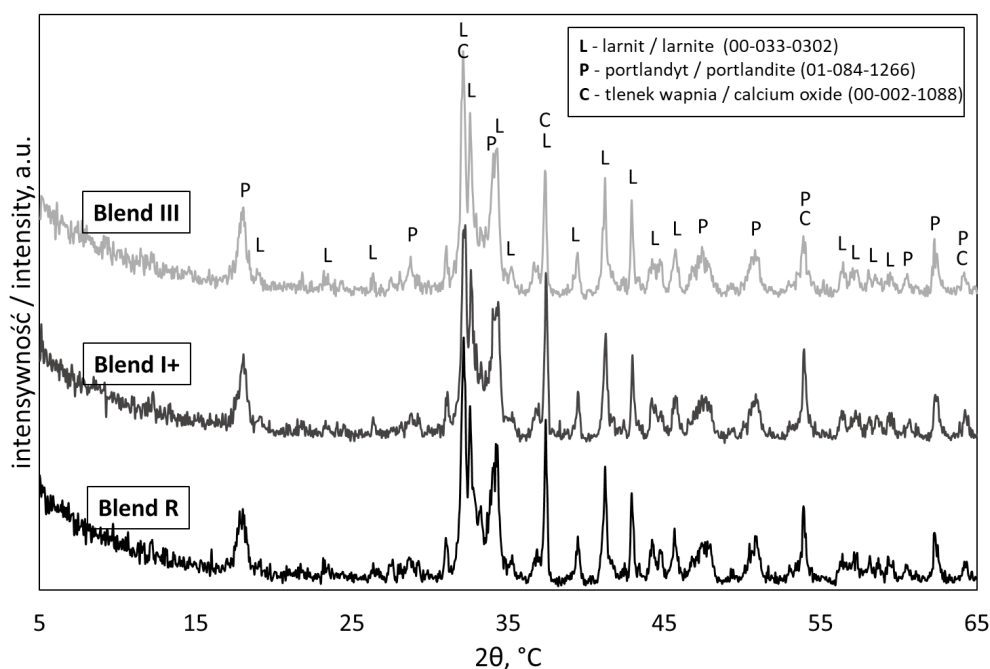
Rys. 12. Mikrostruktura Blend III spiekanego w temperaturze 1450°C

Fig. 12. Microstructure of Blend III sintered at 1450°C

3.4. Analiza składu fazowego

Analiza DTA zestawów klinkierowych wykazała, że w zestawach, w których dodawano stłuczkę szklaną występują różnice w przebiegu krzywych w zakresie temperatur 1200 - 1250°C w stosunku do zestawu bez szkła. W tym zakresie temperatur zwiększa się udział procesów egzotermicznych związanych z powstaniem faz. Stąd też wykonano analizę fazową spieków wygrzewanych w temperaturze 1200°C. Dyfraktogramy spieków pokazano na rys. 14.

Wszystkie analizowane próbki mają praktycznie taki sam jakościowy skład fazowy i zawierają głównie larnit (belit) a także wolny tlenek wapnia oraz portlandyt. Obecność portlandytu jest efektem hydratacji higroskopijnego tlenku wapnia, która zachodzi podczas przygotowania próbki do badań. Różnice ilościowe wynikają jedynie z wzajemnej proporcji wolnego wapnia i portlandytu, stąd też nie są istotne z punktu widzenia celu badań.



Rys. 14. Dyfraktogramy spieków klinkierowych z temperatury 1200°C

Fig. 14. Diffractograms of clinker samples sintered at 1200°C

4. Summary

Decarbonization of the cement industry requires the use of waste containing decarbonized calcium oxide source. However, replacing natural raw materials involves introducing not always desired

4. Podsumowanie

Dekarbonatyzacja przemysłu cementowego wymusza wykorzystanie odpadów zawierających zdekarbonatyzowany nośnik tlenku wapnia. Zastępowanie naturalnych surowców wiąże się jednak z wprowadzeniem nie zawsze pożądanych składników. W przypadku użycia stłuczki szklanej jako surowca do produkcji klinkieru, szczególnie niepożądanym składnikiem jest Na_2O , którego zawartość w analizowanych odpadach szklanych wynosiła od 13 do 15%. Nawet niewielki dodatek stłuczki szklanej powoduje więc zwiększenie ilości Na_2O oraz wprowadzenie amorficznego materiału. Już na etapie projektowania zestawów surowcowych, można zauważyć że wprowadzenie stłuczki szklanej powoduje duże zmiany udziału wyjściowych składników zestawu. Ze względu na znacznie niższą zawartość tlenku wapnia w stłuczce szklanej [9.0–12.5%] w porównaniu do surowców wapiennych, rośnie zapotrzebowanie na surowiec wysoki, a maleje na surowiec niski. Taka zmiana wpływa również na inne główne składniki chemiczne klinkieru, zwiększając potrzebę stosowania dodatków korygujących zawartość tlenku żelaza i glinu. Teoretycznie, wprowadzenie stłuczki szklanej powinno ograniczyć emisję CO_2 , ponieważ jest ona zdekarbonatyzowanym nośnikiem CaO . Jednak w praktyce zmiany w składzie surowcowym mogą osłabić ten efekt, co potwierdziły wyniki przeprowadzonego eksperymentu. Wprowadzenie dodatków szklanych podwyższyło zapotrzebowanie na surowce zawierające węglany inne niż kalcyt tj: syderyt [dodatek żelazonośny], dolomit [surowiec wysoki]. W konsekwencji, wprowadzenie szkła do zestawów klinkierowych nie przyniosło oczekiwanego ograniczenia emisji CO_2 , a w przypadku zestawu Blend III wręcz ją zwiększyło. W trakcie wypalania klinkierów z dodatkiem szkła i zestawu referencyjnego w zakresie temperatur 1200 - 1300°C występują istotne różnice. Potwierdzają to zarówno badania termiczne jak i badania spiekalności metodą Musikasa. Na krzywych DTA zestawów zawierających szkło obserwuje się bardziej intensywne efekty egzotermiczne w porównaniu do zestawu referencyjnego. W badaniach przeprowadzonych metodą Musikasa w tym zakresie temperatur dla zestawów ze szkłem nastąpiło większe niż dla zestawu bez szkła zmniejszenie ilości wolnego wapna, co należy wiązać z syntezą faz wapiennych. Chociaż badania XRD nie wykazały jednoznacznych różnic w przebiegu syntezy w analizowanym zakresie temperatur można przypuszczać, że sód podobnie jak potas tworzy roztwory stałe w krzemianie wapnia. Zgodnie z Kurdowskim (22), potas może tworzyć roztwór stały w krzemianach wapnia o maksymalnej zawartości potasu odpowiadającej wzorowi: $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$, co sugeruje analogiczne zachowanie sodu w tej strukturze.

W przypadku zwiększonej zawartości sodu, podobnie jak potas będzie on również defektował ziarna belitu tworząc tym samym roztwór stały. W badaniach mikrostrukturalnych SEM przełamów klinkierów zauważono, że sód ma tendencję do koncentracji właśnie w krzemianach wapnia, w tym głównie w belicie. Jest to zgodne z wcześniejszymi obserwacjami innych autorów (31), przy czym nie wykluczali oni, że sód w klinkierze może współtworzyć związki takie jak aftitalit - $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, które w trakcie chł-

components. In the case of using glass cullet as a raw material for clinker production, Na_2O is a particularly undesirable component, the content of which in the analysed glassy waste ranged from 13 to 15 %. Even a small addition of glass cullet increases the amount of Na_2O and introduces amorphous material. Already at the stage of designing raw material batches, it can be seen that the introduction of glass cullet causes large changes in the share of the initial components of the batch. Due to the significantly lower content of calcium oxide in glass cullet [9.0–12.5 %] compared to lime raw materials, the demand for high raw material increases and the demand for low raw material decreases. This change also affects other main oxide components of the clinker, increasing the need to use additives to correct the iron and aluminum oxide content. Theoretically, the introduction of glass cullet should reduce CO_2 emissions, because it is a decarbonated CaO source. However, in practice, changes in the raw material composition may weaken this effect, which was confirmed by the results of the experiment. The introduction of glassy additives increased the demand for raw materials containing carbonates other than calcite, i.e. siderite [iron-bearing additive], dolomite [high raw material]. As a consequence, the introduction of glass to clinker batches did not bring the expected reduction in CO_2 emissions, and in the case of the Blend III set, it even increased them. During the firing of clinkers with the addition of glass and the reference batch in the temperature range of 1200 – 1300 °C, significant differences occur. This is confirmed by both thermal tests and burnability tests using the Musikas method. In the DTA curves of the batches containing glass, more intense exothermic effects are observed compared to the reference set. In the studies conducted using the Musikas method, in this temperature range, the amount of free lime decreased more for the sets with glass than for the set without glass, which should be associated with the synthesis of lime phases. Although XRD studies did not show any clear differences in the course of synthesis in the analysed temperature range, it can be assumed that sodium, like potassium, forms solid solutions in calcium silicate. According to Kurdowski (22), potassium can form a solid solution in calcium silicates with a maximum potassium content corresponding to the formula: $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$, which suggests an analogous behaviour of sodium in this structure.

In the case of increased sodium content, similarly to potassium, it will also damage belite grains, thus creating a solid solution. In SEM microstructural studies of clinker fractures, it was noticed that sodium tends to concentrate in calcium silicates, mainly in belite. This is consistent with earlier observations by other authors (31), who did not exclude the possibility that sodium in the clinker may co-form compounds such as aphtalite - $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, which condense on the surface of clinker phases during clinker cooling. In the case of the conducted studies, it is difficult to assume that sodium compounds condensed on the surface, since SEM observations were performed on fresh clinker fractures.

A less surprising conclusion resulting from the addition of glass to clinker batches is the reduction of the eutectic alloy formation temperature. The consequence of introducing glass into the raw material batches is the blocking of SO_2 emissions [Fig. 8]. Sodium

dzenia klinkieru kondensują się na powierzchni faz klinkierowych. W przypadku przeprowadzonych badań trudno przypuszczać, że związki sodu skondensowały na powierzchni, skoro obserwacje SEM wykonywane były na świeżych przełamach z klinkierów.

Mniej zaskakującym wnioskiem wynikającym z dodatku szkła do zestawów klinkierowych jest obniżenie temperatury tworzenia się stopu eutektycznego. Konsekwencją wprowadzenia szkła do zestawów surowcowych jest blokowanie emisji SO_2 [rys. 8]. Prawdopodobnie sód wchodzi w reakcje z fazami siarczanowymi dzięki czemu powstają bardziej trwałe lub mniej lotne związki siarczanowe co ma swoje odzwierciedlenie w doniesieniach literaturowych (21, 22). Jednakże brak zarejestrowanych w badaniach EGA innych lotnych form siarczanowych pozwala przypuszczać, że tlenek sodu może sprzyjać podstawieniom izomorficznym sieci anionowej faz klinkierowych jonami siarczanowymi lub metoda EGA nie daje możliwości rejestrowania innych lotnych związków siarczanowych.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, w ramach subwencji nr. 16.16.160.557.

Literatura / References

1. A. Marmier, Decarbonisation options for the cement industry. (2023).
2. M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries. *Renew. Sust. Ener. Rev.* **15**, 2252–2261 (2011). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.014>.
3. J. Deja, A. Uliasz-Bochenczyk, E. Mokrzycki, CO_2 emissions from Polish cement industry. *Int. J. Greenhouse Gas Contr.* **4**, 583–588 (2010). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.02.002>.
4. G.U. Ryu, H.J. Kim, H.J. Yu, S. Pyo, Utilization of steelmaking slag in cement clinker production: A review. *J. CO_2 Util.* **84**, 102842 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102842>.
5. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, Thomas Telford London, 1997.
6. W. Kurdowski, *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Arkady, 1981.
7. A. Uliasz-Bocheńczyk, M. Gawlicki, E. Mokrzycki, M. Pyzalski, Odmiany polimorficzne CaCO_3 jako produkt karbonatyzacji zaczynów cementowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **29**, 79–88 (2013).
8. F. Schorcht, I. Kourti, B.M. Scalet, S. Roudier, L.D. Sancho, Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide. European Commission Joint Research Centre Institute for Prospective Technological Studies, Luxembourg, **506**, (2013). <https://doi.org/https://doi.org/10.2788/12850>.
9. A. Rahman, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, S. Sharma, Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. *Fuel* **145**, 84–99 (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.029>.
10. P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, S. Tsvilis, C. Koroneos, Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *J. Hazard. Mater.* **152**, 805–811 (2008). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>.

probably reacts with sulphate phases, resulting in the formation of more stable or less volatile sulphate compounds, which is reflected in the literature reports (21, 22). However, the lack of other volatile sulphate forms recorded in the EGA studies allows us to assume that Na_2O may promote isomorphic substitutions of the anionic network of clinker phases with sulphate ions or the EGA method does not allow for the recording of other volatile sulphate compounds.

Acknowledgements

The research was financed by the AGH University of Krakow, under subsidy no. 16.16.160.557.

11. A. Monshi, M.K. Asgarani, Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1373–1377 (1999). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00028-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00028-9).
12. J. Strigáč, Effect of selected alternative fuels and raw materials on the cement clinker quality. *SSPJCE* **10**, 81–92 (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.2478/sspjce-2015-0020>.
13. Q. Wang, S. Sun, Z. Wang, X. Lyu, Physical properties, hydration mechanism, and leaching evaluation of the Portland cement prepared from carbide residue. *J. Clean. Prod.* **366**, 132777 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132777>.
14. Y. Zhang, J. Wang, L. Zhang, C. Li, H. Jiang, X. Ba, D. Hou, Study on the preparation and properties of high-belite cementitious materials from shield slag and calcium carbide slag. *Constr. Build. Mater.* **355**, 129082 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129082>.
15. M. Komljenović, L. Petrašinović-Stojkanović, Z. Baščarević, N. Jovanović, A. Rosić, Fly ash as the potential raw mixture component for Portland cement clinker synthesis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **96**, 363–368 (2009). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10973-008-8951-0>.
16. G. Chen, H. Lee, K.L. Young, P.L. Yue, A. Wong, T. Tao, K.K. Choi, Glass recycling in cement production—an innovative approach. *Waste Manag.* **22**, 747–753 (2002). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00047-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00047-8).
17. A. Bădănoiu, A. Moanță, O. Dumitrescu, A.I. Nicoară, R. Trușcă, Waste glass valorization as raw material in the production of portland clinker and cement. *Materials* **15**, 7403 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma15207403>.
18. T. Yang, Y. Wang, Y. Bai, X. Chen, Synthesis and Characterization of Cement Clinker Using Waste Glass and Oyster Shells as Natural Ore Substitutes. *Materials* **17**, 5980 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma17235980>.
19. Z. Xie, Y. Xi, Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement. *Mater. Struct.* **35**, 510–515 (2002). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02483139>.
20. A. Bouregba, A. Diouri, F. Amor, H. Ez-Zaki, O. Sassi, Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker, in: *MATEC Web Conf. EDP Sciences*, 2018, 01021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/mateconf/201814901021>.
21. D. Mulamehmedović, Z. Osmanović, E. Karić, N. Haračić, Utilization of Waste Glass in Cement Clinker Production: Impacts on Quality, Process Efficiency and Environmental Benefits. *Cognizance J. Multidiscip. Stud.* **4**, 158–164 (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.47760/cognizance.2024.v04i11.014>.
22. W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Science & Business, 2014.
23. I. Jawed, J. Skalny, Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation. *Cem. Concr. Res.* **7**, 719–729 (1977). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90056-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90056-4).
24. J. Butt, W.W. Timaszew, W.P. Osokin, 6th ICCC Moscow, vol. I, Strojizdat, Moscow (1976).
25. R. Blaise, N. Musikas, H. Tiedrez, Nouvelle méthode détermination cinétique de l'aptitude à la cuisson d'un cru de cimenterie. *Rev. Matér. Constr.* **674/675**, 287–295 (1971).
26. M.P. Javellana, I. Jawed, Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol. *Cem. Concr. Res.* **12**, 399–403 (1982). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90088-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90088-6).
27. R.F. Gebhardt, Rapid methods for chemical analysis of hydraulic cement, ASTM International, 1988.
28. A. C204, Standard test methods for fineness of hydraulic cement by air-permeability apparatus. Annual Book of ASTM; American Society of Testing and Materials: West Conshohocken, PA, USA, (2007).
29. A. Garbaciak, E. Palka, H. Szelaąg, Burnability of raw mixes with great sand content. *Cem. Wapno Beton* **7**, 93–103 (2002).
30. P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2012.
31. J.E. Mauder, J. Skalny, Calcium alkali sulfates in clinker. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **56**, 987-990 (1977).