

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 22**  
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VIII**

**Warszawa–Opole 2015**

---

*BOGUMIŁA DUSZAK\**  
*GRZEGORZ ADAMSKI\*\**  
*TOMASZ FOSZCZ\*\*\**  
*PELAGIA ŁASKA-JÓZEF CZAK\*\*\*\**

## Badania zawartości pierwiastków i związków szkodliwych w procesie produkcji cementu w pyłach z pieców obrotowych

**Słowa kluczowe:** pyły, związki lotne, skład chemiczny, skład fazowy, fluorescencja rentgenowska (XRF), dyfrakcja rentgenowska (XRD), analiza termiczna.

Artykuł charakteryzuje pyły cementowe spotykane w przemyśle oraz opisuje wyniki badania ich składu chemicznego metodami chemii mokrej i instrumentalnej. Dodatkowo kreśli charakterystykę zachowania tych materiałów w wysokich temperaturach oraz ich skład fazowy. Wskazuje też przyczyny, z powodu których oznaczenie składu chemicznego jest utrudnione, a zawartość związków lotnych w przypadku wstępnej obróbki termicznej próbek jest poważnie zaburzona. Usunięcie związków lotnych wymagałoby prażenia materiałów do temperatury 1200°C, co jest nieuzasadnione tak w celach technologicznych, jak i analitycznych.

### 1. Wstęp

Według danych Stowarzyszenia Producentów Cementu w Polsce w 2014 r. wyprodukowano ogółem 15 432,4 tys. t cementu [1]. W związku z tym poziom emisji pyłów z instalacji objętych zintegrowaną kontrolą i zapobieganiem za-

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, b.duszak@icimb.pl

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, g.adamski@icimb.pl

\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, t.foszcz@icimb.pl

\*\*\*\* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, p.laska-jozefczak@icimb.pl

nieczyszczeniom (Integrated Pollution Prevention and Control – IPPC) wyniósł 2006,2 t, przy czym emisja pyłu na tonę wyprodukowanego cementu kształtowała się na poziomie 0,13 kg [2].

Jak wynika z przedstawionych powyżej danych, przemysł cementowy jest po energetycznym drugim znaczącym emitentem pyłów mineralnych. Powstał zatem problem zagospodarowania tak dużych ilości uzyskanego produktu ubocznego. Zastosowanie w cementowniach nowoczesnych urządzeń do ich wychwytywania, a także dzięki szybkiemu rozwojowi technologii produkcji klinkieru cementowego, w szczególności zastosowania nowoczesnych technik wypalania, pozwoliło znacznie ograniczyć emisję pyłów – z ok. 5 kg w latach dziewięćdziesiątych do 0,13 kg/t w 2014 r. [2]. Wiąże się to jednak z koniecznością utrzymania odpowiedniego przepływu surowca i powietrza w instalacji produkującej cement [3].

W procesie technologicznym produkcji cementu, w zależności od miejsca powstawania, wydzielają się [2]:

- pyły powstające z surowców, takich jak wapień, margiel, glina, dodatki żelazonośne, żużel, gips,
- pyły powstające podczas mieszania surowców,
- pyły węglowe,
- pyły z pieców do wypalania klinkieru: pyły z instalacji odpylania pieca oraz pyły z bypassa,
- pyły klinkierowe,
- pyły cementowe.

Skład pyłów cementowych otrzymywanych w instalacji odpylania pieca różni się od składu mączki surowcowej podawanej do pieca, bowiem powstają one na całej długości walczaka pieca.

Skrótem CKD (*Cement Kiln Dust*) w literaturze światowej określa się pyły pozyskiwane w instalacji odpylania pieca, natomiast pyły pochodzące z bypassa – CBPD (*Cement By-Pass Dust*). Pyły CKD są zawsze wytwarzane w procesie produkcji cementu, w przeciwieństwie do pyłów pochodzących z bypassa, gdyż instalacja ta jest używana tylko w pewnych specyficznych wypadkach. Ponadto CBPD można podzielić na dwa rodzaje w zależności od miejsca, z którego są pobierane: pyły odbierane zaraz przy zimnym końcu pieca oraz po dodaniu mączki wapiennej w celu zapobiegania zatykaniu przewodów [2].

Pył pochodzący z bypassa jest produktem o zróżnicowanym składzie chemicznym, zależnym od technologii wypalania klinkieru, jak również stosowanych surowców oraz paliw. Po odbiorze z pieca zawiera on składniki o charakterze zasadowym, składniki lotne, jak chlorki i siarczany metali alkalicznych, które

mogą oblepiać ścianki urządzeń i sprawiać trudności w transporcie. Z tego powodu do uzyskanego pyłu dodaje się mączkę surowcową, wówczas skład pyłów winien mieścić się w granicach podanych w tabeli 1 [2]. Na podstawie analizy wyników zawartych w tabeli można zauważyć występującą różnicę między CBPD a CKD. Dotyczy ona przede wszystkim zawartości chloru, który w CKD powinien być składnikiem marginalnym. Kolejna istotna różnica to zawartość  $K_2O$  i  $SO_3$ , których górna zawartość w pyłach CBPD może być 2–2,5 razy większa niż w pyłach CKD. Skład pyłów z pieców cementowych według różnych autorów przedstawiono w tabelach 1 i 2 [3–4].

Tabela 1

Typowy skład chemiczny pyłów z bypassa wg Woltrona, Potocana i Tessadri oraz typowy skład pyłów z odpylania pieca wg Cockburn Cement [5–7]

Składnik chemiczny	CBPD	CKD
	zawartość [% masowy]	
CaO	10–60	10–50
SiO <sub>2</sub>	< 25	1–17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 8	< 12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 8	< 5
MgO	< 2	< 1
SO <sub>3</sub>	2–20	1–12
Cl <sup>-</sup>	2–20	-
K <sub>2</sub> O	2–48	1–20
Na <sub>2</sub> O	< 5	< 5

Tabela 2

Skład chemiczny oraz strata prażenia pyłów z pieców cementowych wg różnych autorów

Parametr	Źródło danych					
	Todres i in. [8]			Maslehuddin i in. [9]	Peethampanan i in. [10]	Siddique [11]
	długi piec cementowy – metoda mokra	długi piec cementowy – metoda sucha	bypass			
	zawartość [% masowy]					
CaO	41,0	44,9	61,3	38,0–64,0	37,0–55,0	40,5
MgO	1,0–47,0	1,3	2,1	0,0–3,2	1,2–2,7	1,6
SiO <sub>2</sub>	15,0	9,6	15,2	9,0–16,0	12,0–16,0	14,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	3,4	3,1	2,6–6,0	2,0–5,0	4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	1,1	2,0	1,0–4,0	1,7–3,9	2,0
K <sub>2</sub> O	2,6	2,4	2,5	2,4–13,0	1,4–7,0	4,7
Na <sub>2</sub> O	0,7	0,3	0,3	0,0–2,0	0,1–0,8	0,4
SO <sub>3</sub>	6,3	6,7	8,7	1,6–18,0	2,7–14,6	6,5
Cl <sup>-</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	0,0–5,4	0,3–0,7	b.d.
Strata prażenia	25,8	30,2	4,5	5,0–25,0	4,0–29,6	22,9

Problem pyłów z bypassa łączy się z suchą metodą wytwarzania klinkieru portlandzkiego z zastosowaniem wymienników ciepła. Zasadniczym działaniem w celu zagospodarowania tych pyłów jest ich dodawanie, w niewielkiej ilości, jako składnika drugorzędowego do produkowanego cementu. Obecnie prowadzone są próby wykorzystywania tych pyłów, ze względu na posiadane przez nich właściwości, które predysponują je do wykorzystania w roli wypełniacza mieszanek asfaltowych i cementowych, do kondycjonowania wilgotnych i zubożniania kwaśnych gruntów, zestalania i stabilizacji odpadów [3].

Na świecie produkuje się ok. 30 mln t CKD w ciągu roku. W krajach europejskich, takich jak Hiszpania czy Irlandia, większość wyprodukowanego CKD jest zwracana do produkcji cementu. Natomiast w Wielkiej Brytanii i USA większa część wytworzonych CKD najpierw składowane, a następnie powtórnie wykorzystuje w procesie produkcyjnym. Według Pavia i Regan przemysł cementowy w USA produkuje ok. 4,1 mln t pyłów w ciągu roku, z czego 3,3 mln t jest składowane [4].

Skład pyłów uzależniony jest od jakości surowca, technologii produkcji, rodzaju paliwa czy sposobu odpylania. W skład pyłów wchodzi nieprzereagowane składniki surowca, pył z klinkieru, popiół z paliw zawierających siarczany, halogenki i inne związki lotne. Według Siddique CKD pochodzące z procesu suchego zawierają wyższy udział wapnia niż te pochodzące z procesu mokrego. Natomiast Adaska i Taubert stwierdzają, że CKD z pieca opalanego olejem opalowym lub gazem zawiera większy udział  $K_2O$  niż z pieca opalanego węglem. Przewodnik ASTM D5050 [12] podaje metodykę badań pyłów pochodzących z pieców cementowych i wapienniczych [4].

## 2. Zrealizowane badania

W ramach badań przeprowadzono analizy składu chemicznego, analizę metodą rentgenograficzną oraz analizę termogravimetryczną 20 wytypowanych próbek pyłów z bypassa, pyłów z pieca obrotowego (CKD), oraz mąki piecowej po cyklonie, pochodzących z przemysłowych instalacji produkcji klinkieru.

Do określania składu chemicznego badanych materiałów zastosowano dwie metody – analizę chemiczną zgodną z normą PN-EN 196-2 oraz fluorescencję rentgenowską z dyspersją długości fali (WDXRF), według normy ISO 29581. Stosowano aparat Axios Cement marki Panalytical, wyposażony w lampę z katodą rodową o mocy 4 kW.

Skład fazowy próbek oznaczano rentgenograficznie, stosując aparat Panalytical XPertPro (lampa Cu, linia  $K\alpha$ , 45 kV, 35 mA). Geometria wiązki padającej promieniowania X kształtowano przez układ szczelin kolimujących (szczeliny Sollera, 0,04 RAD), szczelin ograniczających rozbieżność  $\frac{1}{2}$  i 1 oraz maski 10 mm. Wiązka ugięta przechodziła kolejno przez szczelinę antyrozproszenio-

wą 5,0, szczeliny Sollera (0,04 RAD) i filtr nikłowy. Stosowano 128-paskowy detektor promieniowania X'Cellerator, Panalytical. Badane materiały w postaci proszkowej rozdrabniano ręcznie w moździerzu agatowym do wielkości kryształitów poniżej 90  $\mu\text{m}$ , a następnie wprasowywano w uchwyt (*back-load holder*) zapewniający ograniczenie efektów preferencyjnego ułożenia kryształitów. Podczas pomiaru powierzchnia badanego materiału dokonywała pełnego obrotu co 2 sekundy.

Do analizy obrazów dyfrakcyjnych badanych próbek stosowano oprogramowania X'Pert High Score Plus ver. 4.1, Panalytical B.V. ze zintegrowaną bazą ICDD, WebPDF-4+ [13].

Badania efektów termicznych i zmiany masy pod wpływem działania temperatury wykonano przy pomocy jednoczesnego analizatora termicznego STA 409 EP, Netzsch. Pomiaru zmiany masy zrealizowano metodą termogravimetrii (TG), a metoda termicznej analizy różnicowej (DTA) pozwoliła na rejestrację różnicy temperatur między próbką badaną i  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (substancja odniesienia). Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do 1000 °C z szybkością 10 °/min. Naważki próbki i substancji odniesienia (~60  $\mu\text{g}$ ) ogrzewano w tyglach platynowych w powietrzu bez przepływu gazu.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Skład chemiczny próbek

W tabelach 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego badanych próbek odpowiednio – bez wcześniejszego badania straty prażenia (materiały nieobrabiane termicznie) i po badaniu straty prażenia (materiały prażone).

W przypadku danych zawartych w tabeli 3 uwagę zwraca obecność i wysoka zawartość pierwiastków tworzących połączenia lotne w wysokich temperaturach (tzw. składniki lotne), m.in. potasu, chloru, sodu oraz siarki. Stwierdzono również obecność mniej istotnych składników lotnych, takich jak rubid, ołów, cynk i brom, których zawartość kształtuje się odpowiednio w granicach 0,14–1,40; 0,15–1,05; 0,11–2,66; 0,04–0,30% i innych niewymienionych w tabeli 3. Dla próbek po prażeniu dają się zauważyć znaczne różnice składu, które dotyczą dużego – często kilkukrotnego – zmniejszenia ilości składników lotnych lub ich całkowitego braku wynikającego z faktu prażenia próbki przed pomiarem w temperaturze 1000 °C przez 30 min. Przykładowo, zmiana zawartości chloru, sodu i potasu sięga w większości przypadków 90%, a w przypadku siarki obserwujemy spadek o ok. 20%. Duża zawartość składników lotnych w badanych próbkach ma bezpośredni wpływ na wysoką wartość straty prażenia, której wartości sięgają kilkudziesięciu procent.

Tabela 3

*Skład chemiczny przebadanych próbek pyłów bez obróbki termicznej*

Materiał	Liczba próbek	Wielkość	Skład chemiczny [%]								
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
CBPD	10	średnia	2,77	55,88	9,94	2,54	11,36	0,70	1,47	6,36	6,81
		min.	2,19	46,52	7,59	2,17	8,72	0,50	0,88	2,51	5,41
		max.	3,17	64,22	14,37	2,78	16,32	0,87	2,26	8,53	7,89
RM	4	średnia	2,61	53,94	8,93	2,26	14,66	0,80	0,48	6,58	7,18
		min.	2,19	37,27	3,82	1,65	7,35	0,52	0,23	3,28	5,94
		max.	2,96	65,77	15,10	2,73	25,01	1,05	0,71	8,87	8,25
CKD	6	średnia	3,64	39,86	6,96	2,15	17,81	0,46	3,73	13,67	7,91
		min.	2,22	30,61	4,13	1,69	11,67	0,34	1,21	5,03	5,67
		max.	4,66	57,84	12,68	2,53	20,81	0,65	5,58	18,64	9,20

RM – mączka piecowa po cyklonie.

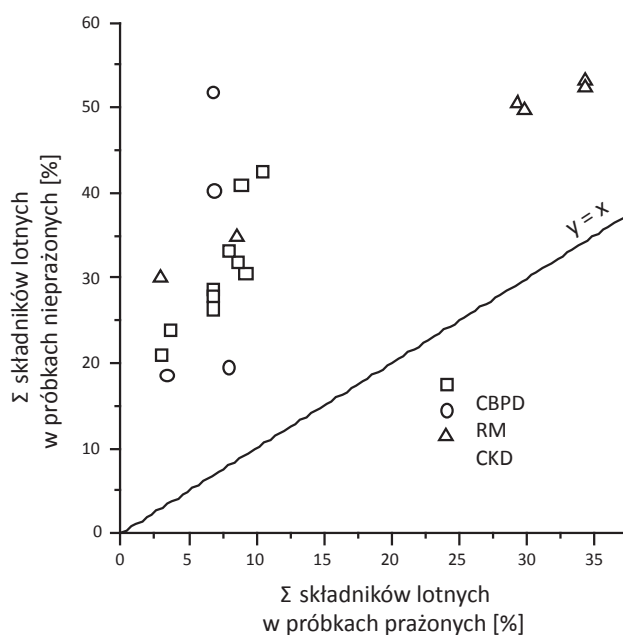
Źródło: Badania własne.

Tabela 4

*Skład chemiczny przebadanych próbek pyłów po obróbce termicznej*

Materiał	Liczba próbek	Wielkość	Skład chemiczny [%]								
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
CBPD	10	średnia	4,13	53,03	0,64	2,66	0,75	0,97	0,15	5,47	15,79
		min.	3,72	45,41	0,46	2,30	0,03	0,83	0,00	2,12	13,46
		max.	4,54	58,06	0,83	2,93	1,51	1,08	0,33	8,05	17,19
RM	4	średnia	4,08	52,78	0,46	2,55	0,91	1,09	0,11	4,51	15,70
		min.	3,86	51,00	0,39	2,25	0,24	1,05	0,02	2,46	14,57
		max.	4,27	54,90	0,60	2,85	2,22	1,16	0,15	5,45	16,69
CKD	6	średnia	4,44	34,70	0,70	2,04	8,36	0,65	2,08	10,92	13,30
		min.	4,19	23,29	0,49	1,38	0,03	0,37	0,00	2,12	11,45
		max.	4,79	57,76	0,83	2,93	12,35	1,06	3,53	15,51	16,39

Źródło: Badania własne.



Źródło: Ryciny 1–7 – opracowanie własne.

Ryc. 1. Porównanie sumy zawartości składników lotnych przed i po prażeniu

W przypadku próbek nieprażonych zsumowano zawartości składników lotnych, takich jak: Br, Cl,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , PbO,  $SO_3$  i ZnO. Dla tych samych próbek po prażeniu suma składników lotnych obejmowała sumę zawartości: Cl,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , PbO,  $SO_3$  oraz ZnO. Na rycinie 1 przedstawiono zależność sumy składników lotnych przed i po prażeniu dla badanych próbek. Nie stwierdzono korelacji zestawionych w ten sposób danych.

### 3.2. Analiza rentgenograficzna

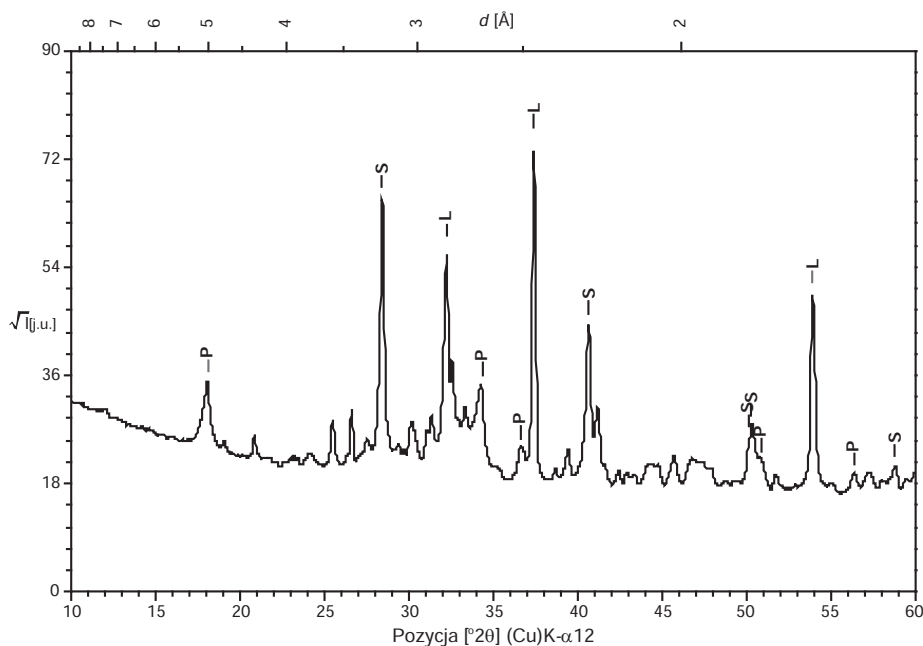
Na rycinach 2–4 przedstawiono odpowiednio przykładowe dyfraktogramy pyłu z bypassa, pyłu CKD i mąki surowcowej po cyklonie. Na dyfraktogramach zaznaczono położenie 12–15 najbardziej intensywnych refleksów (|) i odpowiadające im fazy główne.

Na rycinie 2 widnieje wynik badania składu fazowego przykładowego pyłu z bypassa. Składnikami głównymi pyłu były tlenek wapnia, wtórny wodorotlenek wapnia, powstający w reakcji CaO z wilgocią z powietrza oraz chlorek potasu. Ponadto w próbkach pyłów z bypassa stwierdzono występowanie innych faz, które wyszczególniono w tabeli 5.

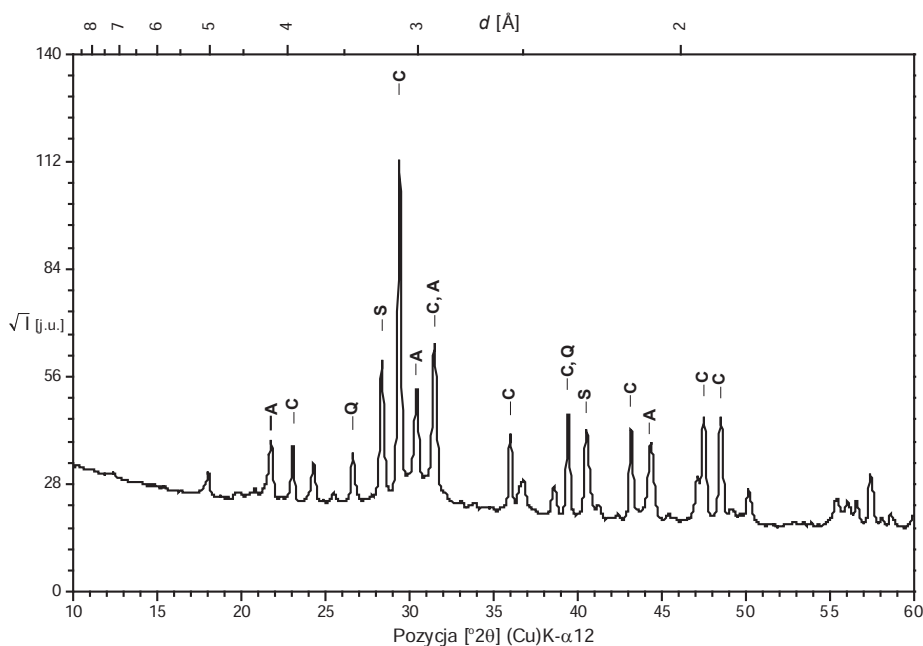
Dyfraktogram typowego pyłu CKD przedstawiono na rycinie 3. Jako składniki główne zidentyfikowano: węglan wapnia, kwarc, chlorek potasu oraz siarczan sodowo-potasowy. Fazy te oraz fazy akcesoryczne wyszczególniono w tabeli 5.



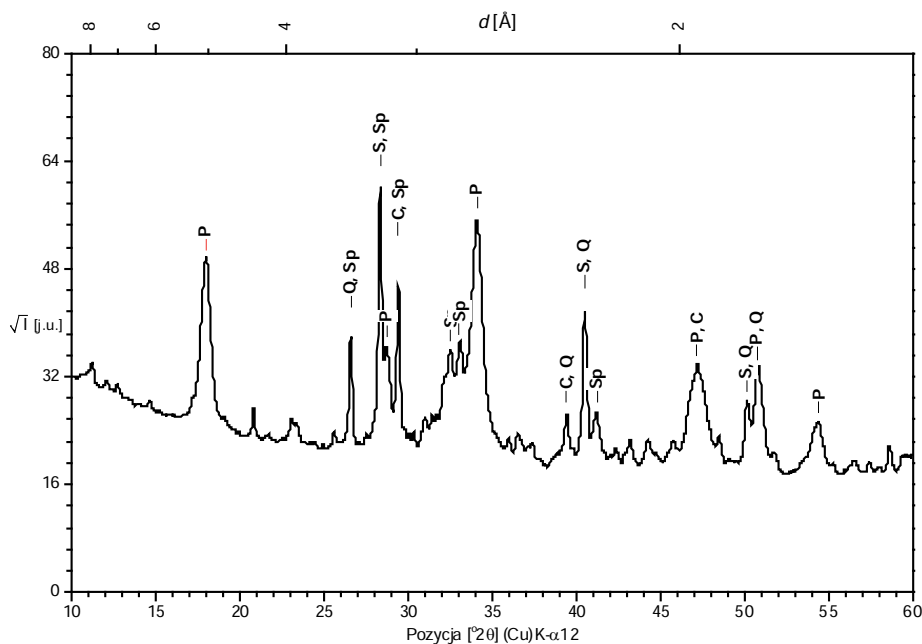
Przykładowy wynik analizy XRD dla mąki surowcowej po cyklonie zaprezentowano na rycinie 4. W tym przypadku zaznaczono fazy główne: wodorotlenek wapnia, chlorek potasu, kwarc i spurryt. Podobnie jak dla pozostałych materiałów, w tabeli 5 wyszczególniono dodatkowe fazy występujące w badanych próbkach mąki surowcowej.



Ryc. 2. Dyfraktogram typowego pyłu z bypassa. Główne składniki: tlenek wapnia – L, chlorek potasu – S, wodorotlenek wapnia – P



Ryc. 3. Dyfraktogram typowego pyłu CKD. Główne składniki: węglan wapnia – C, chlorek potasu – S, siarczan potasowo-sodowy – A, kwarc – Q



Ryc. 4. Dyfraktogram przykładowej mąki surowcowej po cyklonie.  
 Główne składniki: wodorotlenek wapnia – P, chlorek potasu – S,  
 kwarc – Q, spurryt – Sp

Tabela 5

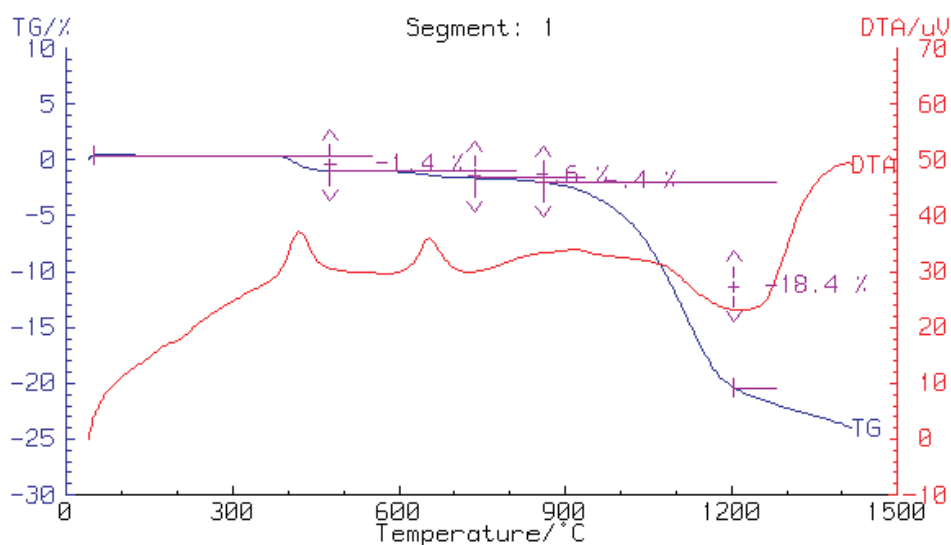
Jakościowy skład mineralny (XRD) w badanych próbkach pyłów [13]

Fazy główne w próbkach CBPD:	Fazy akcesoryczne w próbkach CBPD:
Tlenek wapnia, CaO Sylwin, KCl Portlandyt, Ca(OH) <sub>2</sub>	Majenit, C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> Kwarc, SiO <sub>2</sub> Krzemian trójwapniowy, C <sub>3</sub> S Krzemian dwuwapniowy, C <sub>2</sub> S Gelenit, C <sub>2</sub> AS Żelazoglinian wapniowy, C <sub>4</sub> AF Glinian trójwapniowy, C <sub>3</sub> A Aftitalit, K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Fazy główne w próbkach CKD:	Fazy akcesoryczne w próbkach CKD:
Kalcyt, CaCO <sub>3</sub> Aftitalit, K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sylwin, KCl Kwarc, SiO <sub>2</sub>	Illit, KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Uwodniony monosiarczanoglinian wapnia, C <sub>3</sub> A·Cs·H <sub>12</sub> Anhydryt, CaSO <sub>4</sub>
Fazy główne w próbkach RM:	Fazy akcesoryczne w próbkach RM:
Sylwin, KCl Portlandyt, Ca(OH) <sub>2</sub> Kwarc, SiO <sub>2</sub> Spurryt, 2C <sub>2</sub> S·Cc	Kalcyt, CaCO <sub>3</sub> Krzemian trójwapniowy, C <sub>3</sub> S Krzemian dwuwapniowy, C <sub>2</sub> S Żelazoglinian wapniowy, C <sub>4</sub> AF Sól Fridela, Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Ternesyt, Ca <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Glinian trójwapniowy, C <sub>3</sub> A

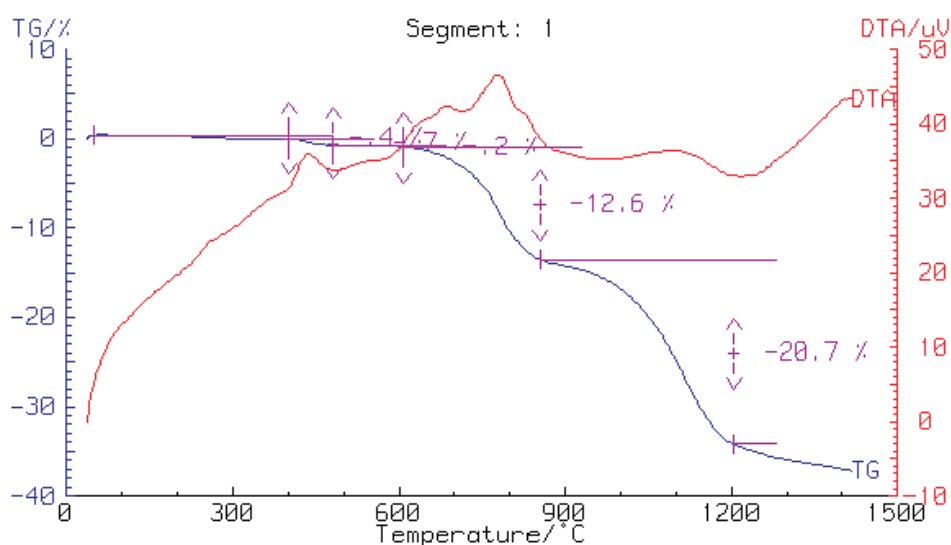
Wyniki otrzymane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pokazują, że pomimo różnic składu fazowego, wszystkie przebadane materiały posiadają pewne wspólne składniki – związki chemiczne lotne w wysokich temperaturach, a kondensujące na zimnych ziarnach materiału – przede wszystkim chlorek potasu oraz siarczany sodowo-potasowy.

### 3.3. Analiza termiczna wybranych próbek

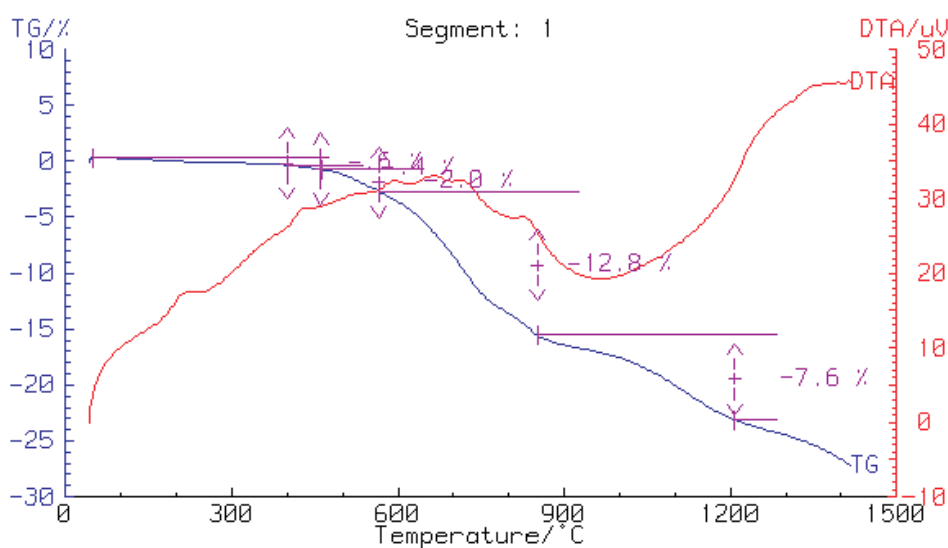
Analizy DTA-TG wykonano celem zobrazowania zachowania badanych próbek w wysokiej temperaturze. Przykładowe wyniki przedstawiono na rycinach 5–7.



Ryc. 5. Krzywe DTA-TG dla pyłu z bypassa



Ryc. 6. Krzywe DTA-TG dla pyłu CKD



Ryc. 7. Krzywe DTA-TG dla mąki surowcowej po cyklonie

Otrzymane wyniki wskazują kilka źródeł ubytku masy próbki podczas prażenia. Są to głównie efekty rozkładu wodorotlenku wapnia (endotermiczny efekt w zakresie 380–460°C), rozkładu węglanu wapnia (endotermiczny efekt w zakresie 600–800°C), oraz parowania chlorku potasu (endotermiczny efekt w postaci szerokiego ekstremum). Parowanie KCl rozpoczyna się już od temperatury ok. 850°C, a kończy się ok. 1200°C.

Efekt parowania chlorku potasu przeważa dla przypadku pyłów z bypassa (ryc. 5, strata masy – 18,4%) i pyłów CKD (ryc. 6, strata masy – 20,7%), podczas gdy dla mąki piecowej za stratę masy odpowiada głównie rozkład węglanu wapnia (ryc. 7, odpowiadająca strata masy – 12,8%). Jednakże również w przypadku tego ostatniego materiału nie można pominąć znaczącego efektu parowania KCl (strata masy równa 7,6%). W tabeli 6 zestawiono omawiane wyniki analiz DTA-TG wraz z wyliczeniem zawartości faz odpowiadających za daną przemianę.

Tabela 6

*Zawartości portlandytu, kalcytu i sylwinu na podstawie analiz DTA-TG*

Faza	Zakres temperaturowy [°C]	CBPD	CKD	RM
		zawartość [%]		
Portlandyt	380–460	5,8	4,1	0,4
Kalcyt	600–800	1,4	28,6	29,1
Sylwin	850–1200	18,4	20,7	7,6

Źródło: Opracowanie własne.

Wskazane w tabeli 6 zawartości sylwiniu oznaczone dla przykładowych pyłów CBPD, CKD oraz mąki piecowej skonfrontowano z hipotetycznymi zawartościami sylwiniu wyliczonymi z zawartości potasu i chloru w próbkach nieprażonych. Te hipotetyczne zawartości KCl wyniosły odpowiednio w przypadku prezentowanych próbek: 25,8 i 30,2% – dla CBPD, 39,6 i 31,8% – dla CKD oraz 32,1 i 9,2% – dla RM.

Odpowiednie wyliczone hipotetyczne zawartości KCl są od siebie znacznie różne oraz odbiegają od wyników analizy DTA-TG prezentowanych w tabeli 6. Ich niezgodność wypływa w pierwszym rzędzie z niesłuszności przyjętego założenia o występowaniu potasu i chloru wyłącznie w postaci KCl. Jak podano w tabeli 5, w badanych próbkach stwierdzono obecność takich faz akcesorycznych, jak aftitalit czy sól Fridela, zawierających potas i chlor. Dodatkowo część chloru lub potasu może być związana w fazach obecnych w badanych próbkach, np. w postaci roztworów stałych  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$  [14].

Przedstawione dane dotyczące analiz DTA-TG dowodzą, że straty prażenia wyznaczane zwykle dla cementu, jego składników i surowców stosowanych do jego produkcji w 950 lub 1000°C, w przypadku pyłów z bypassa, pyłów CKD i mąki piecowej po częściowej dekarbonatyzacji, są trudne do określenia, mogą wymagać bardzo długiego czasu prażenia, i wreszcie mogą być obciążone błędem zależnym od warunków prażenia (prędkość narastania temperatury, czas jej działania, przepływ powietrza przez piec itp.). Można rozważyć dwa rozwiązania: pierwsze – obniżenie temperatury prażenia do ok. 800°C, tak aby zapobiec intensywnemu parowaniu związków lotnych lub drugie – podwyższenie temperatury prażenia do ok. 1200°C, tak aby pozwolić odparować związkom lotnym. Należy jednak pamiętać, że pierwsze rozwiązanie niesie ryzyko niepełnego rozkładu kalcytu. W przypadku drugiego rozwiązania pojawia się ryzyko rozkładu innych związków, np.  $CaSO_4$ . W obu przypadkach analiza składu tlenkowego po prażeniu metodą XRF ze stapianiem próbki byłaby zaburzona. W pierwszym wypadku przez nieokreśloną ilość nierozłożonego  $CaCO_3$ , w drugim – przez nieokreśloną ilość rozłożonego siarczanu wapnia. Dodatkowo w drugim przypadku wynik badania nie uwzględniałby zawartości odparowanych związków lotnych.

## 4. Wnioski

Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Dokładna analiza składu chemicznego pyłów z bocznika oraz pyłów CKD nie jest możliwa przy wykorzystaniu tylko jednej metody analitycznej.
2. Obróbka termiczna tych materiałów powoduje ulatnianie (całkowite lub częściowe) zawartych w nich związków lotnych, co prowadzi do znacznej zmiany składu chemicznego i ogranicza możliwości zastosowania analizy metodą XRF po przygotowaniu próbki przez stapianie.

3. Na wartość straty prażenia mają wpływ nie tylko zawartość wilgoci, wodorotlenków i węglanów, ale również kilku związków lotnych – przede wszystkim chlorku potasu.

4. Wyznaczenie strat prażenia tego typu materiałów można oprzeć na dwóch różnych założeniach – przeprowadzić prażenie poniżej temperatury parowania związków lotnych (KCl, NaCl) lub powyżej tej temperatury – tak aby je odpedzić. Pojawi się wówczas jednak ryzyko rozkładu innych związków, np.  $\text{CaSO}_4$ . Z analitycznego punktu widzenia dobrym rozwiązaniem byłoby wyznaczanie straty prażenia przy użyciu metod termicznych (TG/DTA czy DSC), to jednak wydłuży czas i koszt analizy.

5. Głównym związkiem lotnym w przebadanych materiałach jest sylwin – chlorek potasu, jednak zarówno potas, jak i chlor mogą być związane również z innymi pierwiastkami, co uniemożliwia zastosowanie uproszczonego wyznaczania zawartości KCl poprzez stechiometryczne obliczenia na podstawie zawartości chloru lub potasu w próbkach nieprażonych.

6. W obecności dużych ilości soli kwasów nietlenowych traci sens podawanie składu chemicznego materiałów w postaci tlenkowej – przykładowo, należałoby tu raczej podawać zawartość KCl oraz – jednocześnie – zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  związanego w innej postaci, np.  $\text{K}_3\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$ , zastosowanie przybliżenia tlenkowego spowoduje, że suma tak wyrażonych stężeń przekroczy znacznie 100%\*.

## Bibliografia

[1] *Zestawienie zbiorcze grudzień 2014*, „Biuletyn informacyjny Stowarzyszenia Producentów Cementu” 2014, nr 12, <http://polskicement.pl/2014-153> (03.08.2015).

[2] <http://www.polskicement.pl/Emisje-83> (03.08.2015).

[3] S t r y c z e k S., G o n e t A., C z a p i k P., *Kształtowanie właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających za pomocą pyłów cementowych*, „Wiertnictwo, Nafta, Gaz” 2009, t. 26, z. 1/2.

[4] B o Ź y m M., *Alternatywne metody wykorzystania pyłów z pieców wapienniczych i cementowych, ze szczególnym uwzględnieniem gospodarki osadowej*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2011, nr 8, s. 59–68

[5] E l - D i d a m a o n y H., H e l m y I.M., A m e r A.A., *Utilization of cement dust in blended cement*, „Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research” 1993, Vol. 35, s. 304–308.

[6] H e i k a l M., A i a d I., H e l m y I.M., *Portland cement clinker, granulated slag and by-pass cement dust composites*, „Cement and Concrete Research” 2002, Vol. 32, s. 1805–1812.

[7] M o s t a f a H.M., R a s h e d E.M., M o s t a f a A.H., *Utilizations of by-pass kiln dust for treatment of tanneries effluent wastewater*, [w:] 9th International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egipt, 2005, [http://iwtc.info/2005\\_pdf/02-6.pdf](http://iwtc.info/2005_pdf/02-6.pdf) (03.08.2015).

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [8] T o d r e s H.A., M i s h u l o v i c h A., A h m e d J., Portland Cement Association, Skokie 1992, <http://www.cement.org/pavements/> (10.10.2011).
- [9] M a s l e h u d d i n M., A l - A m o u d i O.S.B., S h a m e e m M., R a h m a n M.K., I b r a h i m M., *Compliance criteria for quality concrete*, „Construction Building Materials” 2008, Vol. 22, s. 2369–2375.
- [10] P e e t h a m p a r a n S., O l e k J., L o v e l l J., *Influence of chemical and physical characteristics of cement kiln dusts (CKDs) on their hydration behavior and potential suitability for soil stabilization*, „Cement and Concrete Research Journal” 2008, Vol. 38, s. 803–815.
- [11] S i d d i q u e R., *Utilization of cement kiln dust (CKD) in cement mortar and concrete – an overview*, „Resources, Conservation and Recycling” 2006, Vol. 48, s. 315–338.
- [12] ASTM D5050-08 Standard Guide for Commercial Use of Lime Kiln Dusts and Portland Cement Kiln Dusts.
- [13] Powder Diffraction File (PDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA, USA.
- [14] T a y l o r H.F.W., *Cement Chemistry*, 2.ed., Thomas Telford Ltd., London 1997.

*BOGUMIŁA DUSZAK  
GRZEGORZ ADAMSKI  
TOMASZ FOSZCZ  
PELAGIA LASKA-JÓZEF CZAK*

THE RESEARCH ON CONTENTS OF ELEMENTS AND DANGEROUS  
SUBSTANCES FROM CEMENT PRODUCTION PROCESS  
IN CEMENT KILN DUST

**Keywords:** dust, volatile compounds, chemical composition, phase composition, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis.

This article briefly characterises various types of cement dusts typical for cement industry, and describes the results of chemical analysis, both instrumental and „wet chemistry”. In addition, it describes behaviour of those materials in high temperatures, and their phase composition. Results thus obtained proved, that it’s impossible to verify volatile compounds concentration using only one analytical technique. Volatile compounds removal requires heating to about 1200°C, but that is not justified economically in the technological point of view, nor it solves analytical problems.