

## Zmiany w procesie klinkieryzacji wywołane podwyższoną zawartością metali śladowych – cynku, ołowiu i miedzi

W artykule podjęto próbę oszacowania wpływu, jaki na proces klinkieryzacji oraz właściwości otrzymanego klinkieru wywiera dodatek tlenków metali normalnie obecnych w nadawie piecowej w niewielkich ilościach – cynku, miedzi i ołowiu. Modelową nadawę, sporządzoną z naturalnych składników, domieszkowano odpowiednimi tlenkami i badano zmiany w charakterystyce jej spiekania. Oznaczono zawartości oraz miejsca lokowania dodanych tlenków w spiekach, jak również zmiany w składzie fazowym otrzymanego klinkieru.

Uzyskane wyniki wskazują na całkowite ulatnianie tlenku ołowiu przed osiągnięciem temperatury klinkieryzacji, co przekłada się również na jego znikomy wpływ na badany układ. Tlenki miedzi i cynku wbudowują się w układ praktycznie ilościowo i posiadają własności mineralizujące – obniżają temperaturę klinkieryzacji, zmieniając jednocześnie skład fazowy otrzymanego klinkieru. Zmiany te dotyczą głównie ilości glinianu trójwapniowego oraz brownmillerytu – głównych skupisk tych pierwiastków.

### 1. Wstęp

Produkcja klinkieru polega na spiekaniu mieszaniny surowców nieorganicznych w temperaturze ok. 1500°C. Tego typu wysokotemperaturowy proces jest bardzo kosztowny ze względu na dużą konsumpcję energii. Aby obniżyć koszty produkcji klinkieru, zastępuje się klasyczne paliwa stosowane dotychczas (węgiel, pochodne ropy naftowej, gazy opałowe) różnego rodzaju odpadami palnymi.

W branży cementowej wykorzystanie odpadów nie ogranicza się tylko do roli nośnika energii. Również nadawa piecowa zawiera coraz częściej różnorakie surowce alternatywne. Rzeczywiste technologie są połączeniem wielu rozwiązań, w praktyce producenci cementu korzystają z paliw klasycznych i alterna-

---

\* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

tywnych, pochodzący z nich popiół wliczają do składu klinkieru, a oprócz tego stosują do cementu dodatek popiołu z elektrowni i elektrociepłowni.

Możliwości korzystania z paliw i surowców alternatywnych w produkcji cementu nie są jednak nieograniczone. Wymagane właściwości cementu zapewniane są przez odpowiednie stosunki udziałów poszczególnych jego składników, a te zależą od ilości i rodzaju wprowadzanych substancji.

Włączenie dodatkowych komponentów do nadawy surowcowej na klinkier wywołuje znaczne zaburzenie jej składu. Pierwiastki, które dotychczas obecne były w nadawie w ilości rzędu pojedynczych ppm z racji dodatku popiołów mogą występować w ilości nawet do kilku procent. Z uwagi na stosowanie dodatku popiołu do cementu, zostało przeprowadzonych wiele badań, które mają na celu określenie wpływu różnych pierwiastków na aktywność hydrauliczną klinkieru oraz właściwości wytrzymałościowe otrzymanego betonu. Dotychczas, stosunkowo niewiele badań traktowało o stosowaniu takiego dodatku przed obróbką cieplną nadawy surowcowej. Zauważyć należy, że w zależności od losów danego pierwiastka w piecu obrotowym zmieniać się może proces klinkieryzacji, jak również właściwości otrzymanego klinkieru czy wymywalność dodanego pierwiastka z gotowego produktu.

Wybrano trzy metale, których zawartość w cementach znacząco wzrosła wraz z popularyzacją stosowania paliw alternatywnych [2] i ich wpływ postanowiono zbadać.

## 2. Materiały wykorzystane do badań

### 2.1. Przygotowanie surowców

Tabela 1  
Skład chemiczny klinkieru

| Składnik                       | Zawartość w klinkierze [%] |
|--------------------------------|----------------------------|
| SO <sub>3</sub>                | 0,30                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,33                      |
| CaO                            | 66,37                      |
| MgO                            | 1,27                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,67                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,64                       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,10                       |
| K <sub>2</sub> O               | 1,05                       |
| Cl <sup>-</sup>                | 0,00                       |
| Inne składniki                 | 1,27                       |
| Suma                           | 100,00                     |

Źródło: Opracowanie własne.

W celu zbadania wpływu metali ciężkich na proces klinkieryzacji, sporządzono mieszaninę z surowców naturalnych (wapień z warstw górażdzańskich oraz margiel z kopalni „Folwark”), odpowiadającą realnemu składowi klinkieru. Oba surowce rozdrobniono wstępnie, wysuszono, a następnie zmielono w młynie kulowym przez jedną godzinę. Z obu materiałów pobrano próbki, których skład określono metodami tradycyjnej analizy chemicznej zgodnej z normą PN-EN 196-2 [3].

Założono moduł nasycenia otrzymanego klinkieru na poziomie 0,94 i na tej podstawie obliczono skład nadawy surowcowej. Otrzymano wartość modułu krzemowego równą 2,57. Docelowy skład klinkieru przedstawia tabela 1.

## 2.2. Przygotowanie próbek do badań

Odpowiednie ilości składników rozdrobiono do uziarnienia 90  $\mu\text{m}$  i wymieszano przez 12 godzin w mieszarce bębnowej. Mieszaninę przeniesiono do parownic platynowych i przeprowadzono kalcynację w atmosferze powietrza w 900°C przez 60 minut. Ogrzewanie rozpoczęto od temperatury pokojowej i temperaturę 900°C osiągnięto po ok. 90 minutach. Skalcynowaną mieszaninę podzielono na cztery porcje, do trzech dodano 1% odpowiednich tlenków (PbO, CuO oraz ZnO, odczynniki czyste do analizy), zaś czwarta pozostała jako próbka odniesienia. Wszystkie porcje zhomogenizowano przez osiem godzin w mieszarce bębnowej i przesiano przez sito 90  $\mu\text{m}$ . Z każdej porcji pobrano kilkugramową próbkę do przeprowadzenia analizy termicznej.

Otrzymane mączki surowcowe sprasowano w pastylki, które umieszczano w tyglach platynowych, a te w piecu w temperaturach 1000, 1100, 1200, 1250, 1300 1350 i 1400°C na godzinę. Po tym czasie tygle z pastylkami chłodzono w eksykatorze do temperatury pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Fragmenty pastylek prażonych w 1400°C zostały zatopione w żywicy epoksydowej i oszlifowane w celu otrzymania zgładów do badania metodą mikroskopii skaningowej. Przed wykonaniem oznaczenia zawartości wolnego tlenku wapnia oraz zawartości dodanych metali, spieki zmielono w oscylacyjnym młynku kulowym, wyposażonym w pojemnik i kule wykonane ze stali. Próbki mielono przez ok. 20 minut w atmosferze argonu. Otrzymany w ten sposób materiał, pochodzący ze spiekania w temperaturze 1400°C, posłużył również do badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

## 3. Przeprowadzone badania

Zawartość wolnego tlenku wapnia oznaczano metodą glikolową [4].

Poszczególne próbki nadawy surowcowej poddano badaniom metodą analizy termogravimetrycznej oraz termicznej analizy różnicowej przy użyciu aparatu Netzsch STA 409 EP.

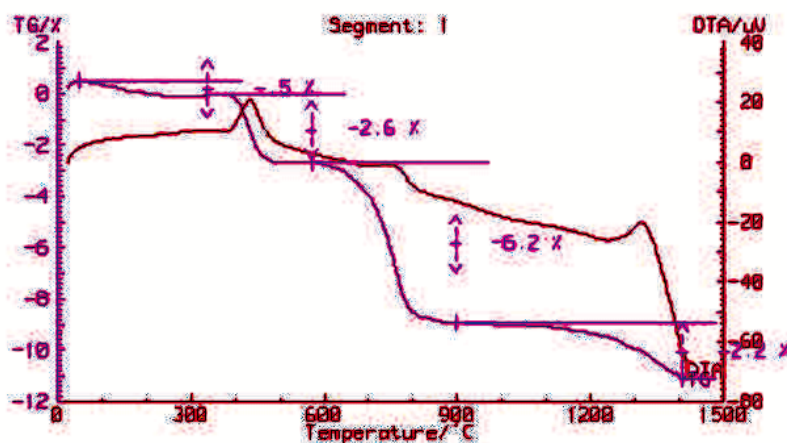
Materiał otrzymany przez zmielenie próbek spieków roztwarzano przez ciśnieniową mineralizację mikrofalową w wodzie królewskiej, odsączało wytrąconą krzemionkę, a otrzymany roztwór badano na zawartość dodawanych metali metodą ICP-OES przy użyciu aparatu Perkin Elmer Plasma 400.

W celu ustalenia składu fazowego, próbki otrzymane przez spiekanie w temperaturze 1400°C poddano badaniom za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy użyciu aparatu Panalytical XPertPro.

Aby zlokalizować obszary, w które wbudowują się dodawane tlenki, spieki klinkierów zatopiono w żywicy i wykonano zglądy, które zbadano za pomocą mikroskopu skaningowego z fluorescencją rentgenowską Fei Company Nova Nanosem 200.

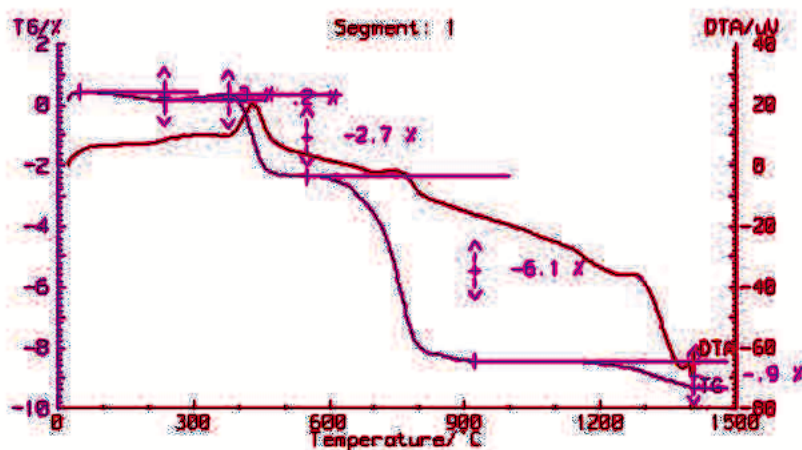
## 4. Uzyskane wyniki

Wyniki badań metodą analizy termicznej poszczególnych próbek nadawy surowcowej zestawiono na rycinach 1–4.



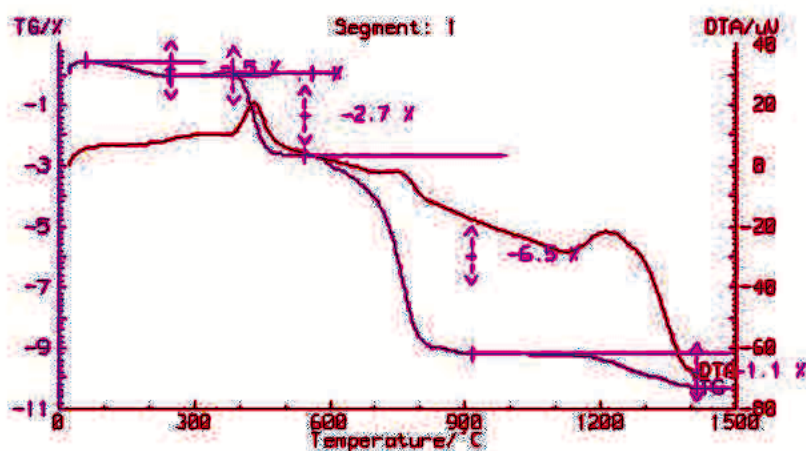
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Krzywe TGA/DTA dla mąki surowcowej bez dodatków



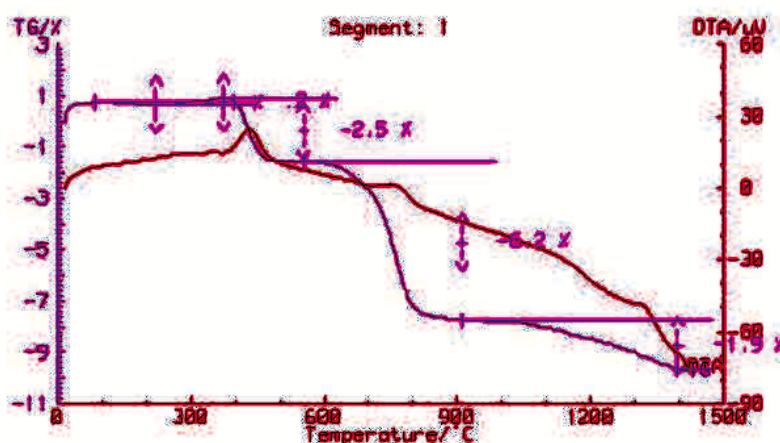
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Krzywe TGA/DTA dla mąki surowcowej z dodatkiem 1% ZnO



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Krzywe TGA/DTA dla mąki surowcowej z dodatkiem 1% CuO



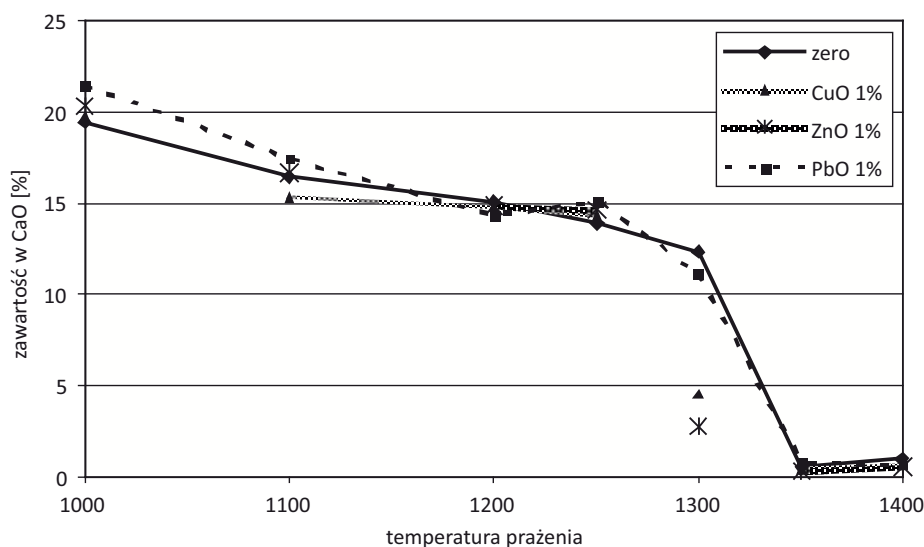
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Krzywe TGA/DTA dla mąki surowcowej z dodatkiem 1% PbO

Wyniki uzyskane metodą analizy termicznej wskazują na zmianę położenia piku endotermicznego pochodzącego od powstawania w układzie fazy ciekłej spowodowanej dodatkami tlenków metali. Dodatek wszystkich tlenków przemieszcza jego położenie w stronę niższych temperatur, co tłumaczyć należy tworzeniem eutektyków lokalnych i powstaniem fazy ciekłej w niższej temperaturze. Maksimum piku powstawania fazy ciekłej dla nadawy bez dodatków leży przy 1312°C, dla nadawy z tlenkiem ołowiu przy 1303°C, dla nadawy z tlenkiem

cynku przy 1256°C, a dla nadawy z tlenkiem miedzi przy 1212°C. Ciekawe, że dość znacznie różnią się profile tych pików. Należy zachować ostrożność w interpretacji tych wyników, ze względu na ograniczenia tej metody w tak wysokich temperaturach. Zaznaczyć należy, że zmiany położenia maksimum pików, jak i zmiany jego profilu wiążą się również z procesami przemian fazowych innych niż powstawanie fazy ciekłej, co przy niewystarczającej zdolności rozdzielczej aparatury może prowadzić do błędnych interpretacji, w związku z czym autor stroni od wysuwania wniosków do czasu przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań w tym zakresie.

Wyniki badania zawartości wolnego tlenku wapnia zestawiono na rycinie 5.

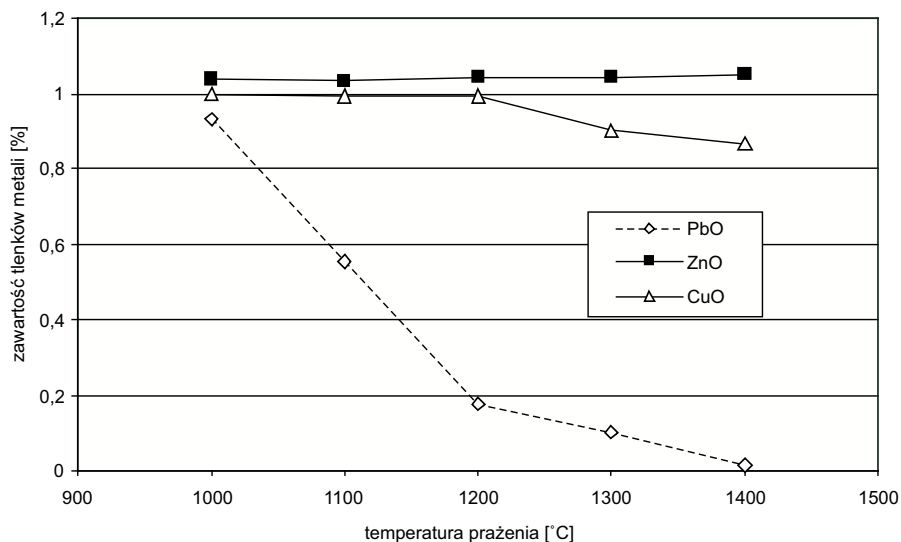


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Zawartość wolnego tlenku wapnia w spiekach

Otrzymany wykres 5 potwierdza dane otrzymane z analizy termicznej spieków. Jak widać, obniżenie temperatury tworzenia fazy ciekłej przez dodatki tlenków odpowiednich metali przekłada się na przyspieszenie zaniku wolnego CaO. Różnice wpływu poszczególnych pierwiastków pojawiają się ok. 1250°C, a najsilniej zaznaczają się przy 1300°C. W świetle wyników analizy DTA nieco zaskakujące jest, że zanikanie wolnego CaO następuje w wyższych temperaturach w próbce z dodatkiem CuO, a nie w próbce z dodatkiem ZnO. Możliwe, że ograniczenia metody uniemożliwiły znalezienie subtelnych różnic w profilach krzywych DTA, ale i tu, do czasu przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań, autor wstrzymuje się z wysuwaniem wniosków.

Aby stwierdzić czy dodane tlenki nie ulotniły się w trakcie klinkieryzacji, zbadano ich zawartość w kolejnych spiekach. Wyniki badań przedstawiono na rycinie 6.

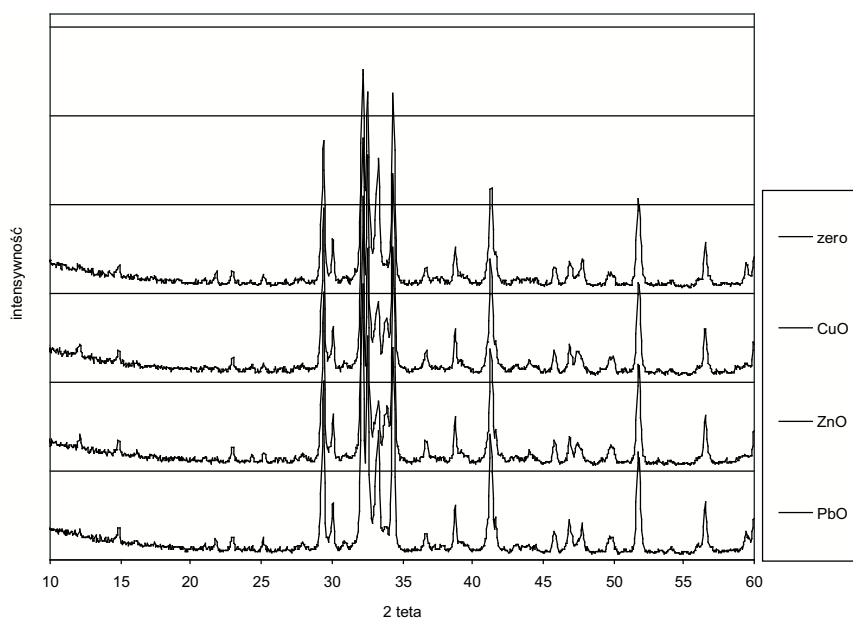


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Zawartość tlenków domieszkowych w spiekach

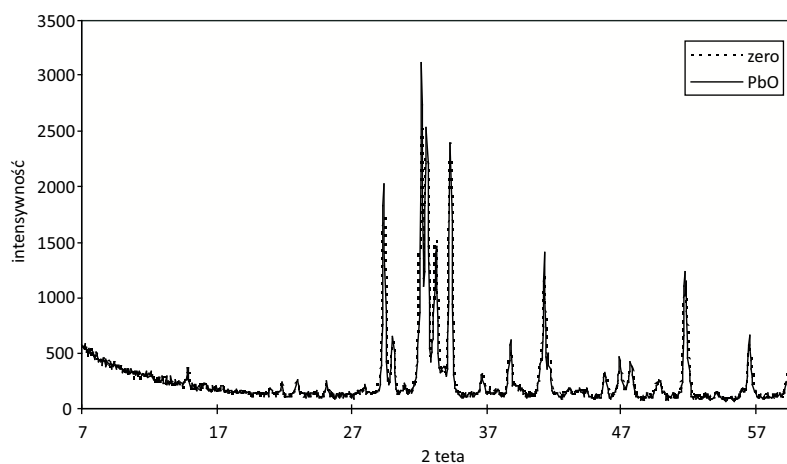
Jak wynika z ryciny 6, zawartość ołowiu spada wraz ze wzrostem temperatury prażenia niemal do zera, podczas gdy ilość miedzi zmniejsza się tylko nieznacznie, zaś cynku pozostaje praktycznie stała. Stanowi to pewne uzasadnienie zmian w dynamice procesu klinkieryzacji – w temperaturze 1200°C, kiedy pojawia się faza ciepla i spodziewać się można tworzenia eutektyków z udziałem metali domieszkowych, ilość ołowiu jest już około pięciokrotnie mniejsza niż początkowa i tym również można tłumaczyć jego mniejszą aktywność w modyfikowaniu przebiegu klinkieryzacji. Analogicznie, wpływ miedzi jest znacznie większy niż ołowiu, ale też jej ilość jest większa, zaś wpływ cynku, najbardziej wyraźny spośród badanych pierwiastków, idzie w parze z jego praktycznie zerowymi stratami w trakcie spiekania klinkieru.

Na rycinach 7–10 zestawiono wyniki badania otrzymanych próbek klinkierów za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 7. Widma XRD otrzymanych klinkierów



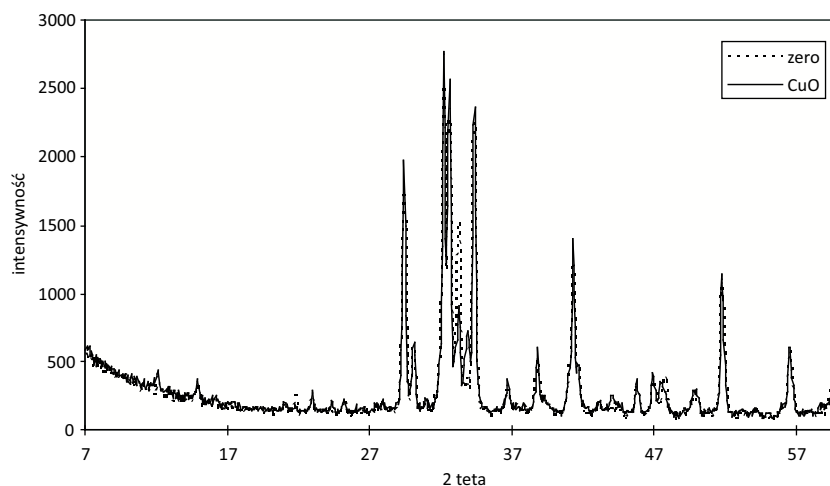
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 8. Widma XRD klinkieru bez dodatków i z dodatkiem 1% PbO

Jak widać na rycinie 8, skład fazowy klinkieru otrzymanego z dodatkiem tlenku ołowiu jest niemal identyczny jak klinkieru bez dodatków. Potwierdza to fakt ulatniania się ołowiu z układu w wyższych temperaturach. Powyżej temperatury



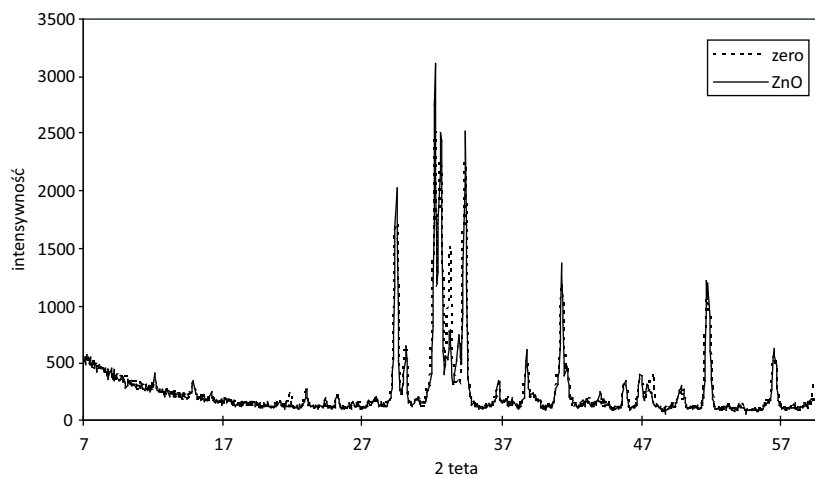
1200°C, kiedy reakcje tworzenia faz klinkierowych zachodzą najintensywniej, ilość ołowiu jest już przeszło pięciokrotnie mniejsza niż początkowa, więc i jego wpływ na tworzenie tych faz przestaje być mierzalny metodą dyfrakcji rentgenowskiej.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 9. Widma XRD klinkieru bez dodatków i z dodatkiem 1% CuO

Podstawowe różnice w składzie fazowym klinkieru, wywołane dodatkiem tlenku miedzi (ryc. 9) to zwiększenie ilości brownmillerytu – piki przy kącie 2 teta: 12,125°, 24,375°, 33,875° oraz 44,075°, jak również zmniejszenie ilości glinianu trójwapieniowego – piki przy kącie 2 teta: 21,825°, 31,625° i 33,275°.



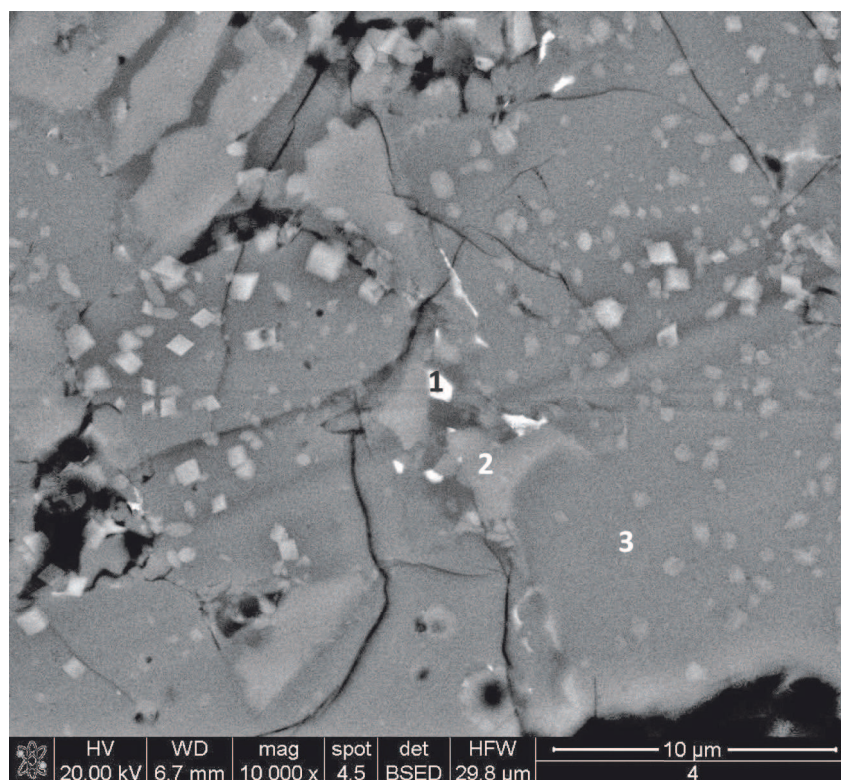
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 10. Widma XRD klinkieru bez dodatków i z dodatkiem 1% ZnO

Widmo dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego ukazuje, że wpływ dodatku tlenku cynku na skład fazowy otrzymanego klinkieru jest taki sam jak dodatku tlenku miedzi. Pewne różnice widoczne na rycinach mogą być efektem samej metodologii pomiaru. Interesujące jest zaobserwowane przesunięcie położenia maksimum pików pochodzącego od glinianu trójwapniowego –  $2\theta = 47,525^\circ$ , w klinkierze zarówno z dodatkiem tlenku miedzi, jak i tlenku cynku. Przesunięcie takie świadczy o zmianie parametrów komórki elementarnej tej fazy. Zjawisko to będzie w przyszłości obszerniej badane.

Ponieważ wcześniejsze badania wykazały, że tlenek ołowiu praktycznie ilościowo ulatnia się z klinkieru, zaniechano badania jego obecności w fazach klinkierowych metodą mikroskopii skaningowej.

Na rycinie 11 zamieszczono zdjęcie z mikroskopu skaningowego z zaznaczonymi punktami, w których oznaczono składy pierwiastkowe metodą EDX.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 11. Obraz skaningowy zglądu klinkieru z dodatkiem tlenku cynku

W tabeli 2 zamieszczono składy pierwiastkowe punktów z ryciny 11.

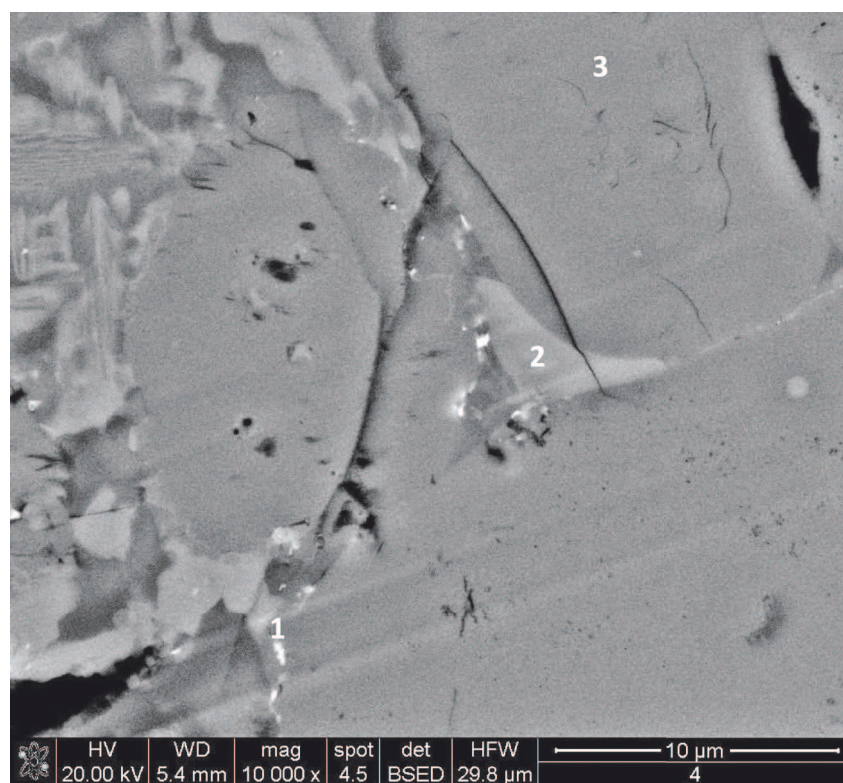
T a b e l a 2

Składy poszczególnych punktów w klinkierze z dodatkiem ZnO [%]

| Zawartość pierwiastka | Punkt 1 | Punkt 2 | Punkt 3 |
|-----------------------|---------|---------|---------|
| O                     | 38,51   | 42,32   | 42,66   |
| Mg                    | 2,03    | 2,64    | 1,64    |
| Al                    | 10,14   | 11,54   | 1,18    |
| Si                    | 4,27    | 2,95    | 11,6    |
| K                     | 1,13    | 0,30    | 0,30    |
| Ca                    | 19,27   | 30,12   | 41,72   |
| Fe                    | 2,29    | 8,74    | 0,90    |
| Zn                    | 22,37   | 1,39    | 0,00    |

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Jak widać, tlenek cynku tworzy samoistne ziarna w klinkierze, jak również, do pewnego stopnia, wbudowuje się w strukturę glinożelazianu wapnia (brownmilerytu), nie wykryto go natomiast w krzemianie trójwapniowym.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 12. Obraz skaningowy zglądu klinkieru z dodatkiem tlenku miedzi

W tabeli 3 zamieszczono składy pierwiastkowe punktów z ryciny 12.

Tabela 3

*Składy poszczególnych punktów w klinkierze z dodatkiem CuO [%]*

| Zawartość pierwiastka | Punkt 1 | Punkt 2 | Punkt 3 |
|-----------------------|---------|---------|---------|
| O                     | 40,63   | 40,34   | 41,84   |
| Mg                    | 1,07    | 3,15    | 0,89    |
| Al                    | 3,52    | 11,49   | 0,99    |
| Si                    | 10,08   | 3,16    | 11,4    |
| K                     | 0,57    | 0,39    | 0,48    |
| Ca                    | 35,86   | 30,79   | 43,01   |
| Fe                    | 2,11    | 8,77    | 0,87    |
| Cu                    | 6,17    | 1,91    | 0,51    |

Źródło: Jak w tab. 1.

Tlenek miedzi zachowuje się nieco inaczej niż tlenek cynku. Podobnie tworzy on swobodne ziarna, ale jednocześnie zdaje się wbudowywać we wszystkie fazy klinkierowe.

## 5. Wnioski

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- dodatki tlenków miedzi oraz cynku w ilości 1% są w stanie obniżyć temperaturę klinkieryzacji o kilkadziesiąt stopni Celsjusza;
- tlenek ołowiu wprowadzony do nadawy klinkierowej, ze względu na jego dużą lotność, w większości wydostanie się z powstającego klinkieru w postaci par, zanim jeszcze powstawać zacznie faza ciekła, stąd i jego wpływ na klinkieryzację jest niewielki;
- tlenek cynku wprowadzony do nadawy klinkierowej w ilości 1% wbudowuje się w klinkier w całości, zaś tlenek miedzi, w analogicznych warunkach, może wykazywać oznaki ulatniania;
- dodatki tlenków miedzi i cynku zmieniają strukturę fazową otrzymanego klinkieru – zwiększają ilość brownmillerytu kosztem ilości glinianu trójwapiowego;
- tlenki miedzi i cynku tworzą roztwory stałe w fazach klinkierowych, ale w ograniczonych ilościach – dodane w ilości 1% nie są w stanie utworzyć w całości roztworów stałych – występują w postaci ziaren pomiędzy krystalitami tych faz;
- dodane tlenki wbudowują się głównie w fazę wypełniającą klinkieru, a zwłaszcza glinożelazian wapnia, choć tlenek miedzi zdaje się również wbudowywać w krzemian trójwapiowy;

– badania wykazały potrzebę bardziej precyzyjnego określenia wpływu dodatków tlenków miedzi i cynku na klinkeryzację oraz potrzebę ilościowego określenia procesu powstawania roztworów stałych dodanych tlenków w fazach klinkerowych.

## Bibliografia

- [1] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie, [www.vdz.de](http://www.vdz.de) (11.12. 2009).
- [2] Kalarus D., Nocuń-Wczelik W., *Identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości składników akcesorycznych*, „Cement, Wapno, Beton” 2008, nr 2.
- [3] PN-EN 196-2 – Metody badania cementu. Część 2: Analiza chemiczna cementu.
- [4] PN-EN 451-1 – Metoda badania popiołu lotnego – oznaczenie wolnego tlenku wapnia.
- [5] Murat M., Sorrentino F., *Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement*, „Cement and Concrete Research” 1996, Vol. 26, No. 3, s. 377–385.
- [6] Stephan D., Maleki H., Knöfel D., Eber B., Härdtl R., *Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases*, Part 1:  $C_3S$ , „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 545–552.
- [7] Stephan D., Maleki H., Knöfel D., Eber B., Härdtl R., *Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases*, Part 2:  $C_3A$  and  $C_4AF$ , „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 651–657.
- [8] Andrade F.R.D., Maringolo V., Kihara Y., *Incorporation of V, Zn and Ob into the crystalline phases of Portland clinker*, „Cement and Concrete Research” 2003, Vol. 33, s. 63–71.
- [9] Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., Härdtl R., *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker*, Part 1: *Influence on burning process and formation of phases*, „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 1949–1957.
- [10] Trezza M.A., Scian A.N., *Waste fuels: their effect on portland cement clinker*, „Cement and Concrete Research” 2005, Vol. 35, s. 438–444.
- [11] García-Díaz I., Puertas F., Gazulla M.F., Gómez M.P., Palacios M., *Effect of ZnO, ZrO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on clinkerisation process*, Part 2: *Phase separation and clinker phase distribution*, „Materiales de Construcción” 2009, Vol. 59, s. 53–74.

ADAM MATUSIEWICZ

### CHANGES IN CLINKERISATION PROCESS CAUSED BY INCREASED CONTENT OF TRACE MATERIALS – ZINC, LEAD AND COPPER

This article is a trial of estimation of the influence, increased concentrations of zinc, copper and lead oxides (normally present only to a minor extend in the raw mix) have on the clinkerisation process as well as on the properties of clinker obtained. A model raw mix of natural minerals was doped

with proper oxides and changes in the sintering process were measured. Concentrations and localisation of those oxides, as well as changes in the phase composition of the clinker obtained were determined. Obtained results reveal nearly quantitative volatilisation of lead oxide below the clinking temperature, which yields in its negligible influence on the examined system. Copper and zinc oxides are incorporated almost quantitatively into the system and show a mineralising properties – they lower the clinkerisation temperature and change the phase composition of the clinker thus obtained. Namely, amounts of calcium aluminate and brownmillerite are changed – the two phases which contain the most of the added oxides.