

Badania właściwości cementu anhydrytowego otrzymywanego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem szkła butelkowego lub pyłu z pieca do produkcji wełny mineralnej

Investigation of anhydrite cement production from flue gas desulphurisation gypsum with the addition of bottle glass or cupola dust

1. Wprowadzenie

Cement portlandzki jest najczęściej stosowanym spoiwem w budownictwie. Niemniej jednak zużycie energii przez przemysł cementowy podczas jego produkcji jest znaczne i z tego powodu poszukuje się tańszych materiałów wiążących. Proponowanym zamiennikiem jest spoiwo siarczanowe – cement anhydrytowy. Cement ten można stosować w budownictwie jako anhydrytowy materiał wiążący (1-4), zawierający w swoim składzie także cement portlandzki i dodatki pucolanowe (5-8). Można go także wykorzystać w produkcji cementu portlandzkiego jako dodatek siarczanu wapnia regulujący czas wiązania, a zastępujący gips (9, 10).

W wielu krajach do produkcji cementu anhydrytowego stosuje się anhydryt naturalny lub gipsowe przemysłowe produkty uboczne, do których należą: fosfogips, fluorogips, odpad gipsowy z produkcji nitrocelulozy oraz gips z odsiarczania spalin. Anhydryt wiąże i twardnieje wolno, dlatego stosuje się różne aktywatory, przyspieszające ten proces (11). Proces aktywacji jest bardziej skuteczny jeśli [a] aktywatory – Na_2SO_4 , K_2SO_4 dodaje się w postaci roztworów wraz z wodą zarobową lub jeśli [b] anhydryt zmieli się z dodatkami – kalcytem lub wapnem dolomitowym, żużlem wielkopieczowym oraz jeśli [c] dodaje się inne składniki, a mianowicie glinę, szkło, kwas fluorokrzemowy.

Szeroko stosowane są różne rozpuszczalne aktywatory, których celem jest aktywacja procesu hydratacji oraz poprawa właściwości mechanicznych cementu anhydrytowego z naturalnego anhydrytu (12, 13) lub anhydrytu otrzymanego z gipsu przemysłowego, na przykład fosfogipsu (2, 14, 15), gipsu z produkcji nitrocelulozy (16) lub gipsu z odsiarczania spalin (17-19).

Brakuje jednak wystarczających danych dotyczących dodatków stosowanych podczas procesu prażenia surowców gipsowych. F. Hernandez-Olivares i in. (20) badali naturalny anhydryt z dodatkiem mączki szklanej. Naturalny anhydryt lub mieszaninę naturalnego anhydrytu z mączką szklaną prażyli w temperaturze

1. Introduction

Portland cement is the most often used binder in the construction industry. The problem is that the cement industry needs huge energy input for its manufacturing thus it is important to search for the cheaper binding material. Sulphate binder – anhydrite cement is the suggested substitute. Anhydrite cement can be used in the construction as anhydrite binding material (1-4), in the composition with cement and pozzolana additives (5-8). Also it can be used in the production of cement as calcium sulphate additive – the substitute of gypsum that regulates the hardening duration of Portland cement (9, 10).

Natural anhydrite or industrial gypsum by-products such as phosphogypsum, fluorogypsum, nitrogypsum, flue gas desulphurisation gypsum [FDG-gypsum] are used in many countries for the manufacturing the anhydrite cement. Anhydrite is setting and hardening slowly thus different activators are used to activate these processes (11). The process can be activated more efficiently when [a] activators – Na_2SO_4 , K_2SO_4 are added as solutions together with the mixing water, or when [b] the anhydrite is ground together with additives – calcite or dolomite lime, basic blast furnace slag and when [c] other additives, namely clay, glass, silicofluoric acid are added.

Different soluble activators are widely used in order to activate the hydration process and to improve mechanical properties of anhydrite cement from the natural anhydrite (12, 13) or anhydrite that has been produced from the industrial gypsum, for example phosphogypsum (2, 14, 15), nitrogypsum (16) or FGD-gypsum (17, 18, 19).

However, there is insufficient data on the additives used during the burning process of the gypsum raw material. F. Hernandez-Olivares et al. (20) explored natural anhydrite and used the glass powder in these experiments. Natural anhydrite or the mixture of natural anhydrite and glass powder were burnt at the temperature

900°C. Wyniki tych badań wykazały, że próbki z dodatkiem mączki szklanej miały znacznie większą wytrzymałość na ściskanie [> 50 MPa] w porównaniu do próbek bez dodatku.

Andriusiene i in. (21) badali mieszaniny surowcowe, które prażyli w temperaturze 900°C-950°C, otrzymując szybko wiążący cement anhydrytowy bardzo dobrej jakości: wytrzymałość na ściskanie suchych próbek po 28 dniach wynosiła od 51 do 75 MPa. Głównym składnikiem był fosfogips po neutralizacji z dodatkami gliny oraz wapna zawierającego pulpę szklaną lub pulpę kwasu fluorokrzemowego, także po neutralizacji.

W swoich wcześniejszych pracach autorzy opisali wyniki badań cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu (22) lub fosfogipsu (23) wyprażonego wraz z mielonym szkłem, pyłem piecowym lub gliną w temperaturze 800°C lub 900°C. Spoiwo anhydrytowe z dodatkiem 5% mielonego szkła miało najlepsze właściwości fizyczne spośród wszystkich badanych spoiw.

Jednakże, do tej pory nie opisano wyników badań dotyczących produkcji cementu anhydrytowego w przypadku prażenia w wysokich temperaturach gipsu z odsiarczania spalin wraz z dodatkami. W związku z tym, w niniejszej pracy opisano możliwość wytworzenia cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin prażonego z dodatkiem szkła butelkowego i pyłu z produkcji wełny mineralnej.

2. Materiały

Analizę chemiczną gipsu z odsiarczania spalin podano w tablicy 1. Gips z odsiarczania spalin zawiera 95,7% gipsu i 1,5% CaCO_3 . Jego pH wynosiła 6,33. Powierzchnia właściwa zmielonego gipsu wynosiła natomiast 300 m^2/kg .

Analiza rentgenograficzna [rysunek 1] wykazała obecność refleksów gipsu o dużej intensywności oraz niewielkie refleksy aragonitu i kalcytu. Stanowi to dobrą korelację z wynikami analizy termicznej [rysunek 2]. Gips uległ odwodnieniu w zakresie temperatur od 155°C do 190°C, po czym powstał rozpuszczalny anhydryt, którego przemiana w nierozpuszczalną formę nastąpiła w zakresie temperatur od 340°C do 370°C. Natomiast wapień uległ rozkładowi w zakresie temperatur od 670°C do 700°C.

Szkło zastosowano jako jeden z dodatków. Jest to odpad pochodzący z gospodarstw domowych, a dokładniej fragmenty zielonego szkła butelkowego. Powierzchnia właściwa zmielonego szkła wynosiła 460 m^2/kg . Jego skład chemiczny podano w tablicy 2; pH szkła wynosiło 10,3.

Jako drugi dodatek zastosowano pył, który był odpadem przemysłowym z produkcji wełny mineralnej. Jego skład chemiczny podano w tablicy 3. Powierzchnia właściwa pyłu piecowego wynosiła 240 m^2/kg , a jego pH 9,2.

Analiza rentgenograficzna pyłu [rysunek 3] wykazała, że zawiera on głównie cristobalit oraz pewną ilość magnezytu, a także znacznie mniejszą ilość waterytu. Są także niewielkie refleksy illitu

of 900°C. The results proved that the specimens with glass powder addition have significantly higher compressive strength [> 50 MPa] than the specimens without this additive.

Andriusiene et al. (21) have studied the mixture of raw materials, which calcined at 900°C-950°C, produced fast setting anhydrite cement of high quality: the compressive strength of dry specimens after 28 days was 51-75 MPa. The main component was the neutralized phosphogypsum and the additives: clay and calcium including neutralized glass pulp or a neutralized pulp of silico-fluoric acid.

We succeeded to produce anhydrite cement from burnt gypsum (22) or phosphogypsum together with ground glass, cupola dust or clay at the temperature 800°C or 900°C in our earlier work (23). The anhydrite binder with addition of 5% ground glass exhibited the best physical properties among all the investigated binders.

However, there are no research data concerning the production of anhydrite cement when FGD-gypsum is calcined at high temperature together with additives. Therefore, the possibility to produce anhydrite cement from the flue gas desulphurisation gypsum with bottle glass and cupola dust addition during burning process is presented in this paper.

2. Materials

The chemical analysis of flue gas desulphurisation gypsum is given in Table 1. FGD-gypsum contains of 95.7% of gypsum and 1.5% of CaCO_3 . The pH is 6.33. The specific surface area of ground FGD-gypsum is 300 m^2/kg .

In the XRD pattern [Fig. 1] the high content of gypsum and very low of aragonite and calcite peaks are occurring. This corresponds well with the results of thermal analysis [Fig. 2]. Gypsum was dehydrated at the temperature range from 155°C to 190°C and soluble anhydrite was formed and the transformation to insoluble anhydrite occurred at the temperature range from 340°C to 370°C. Limestone is decomposed at the temperature range of 670°C -700°C.

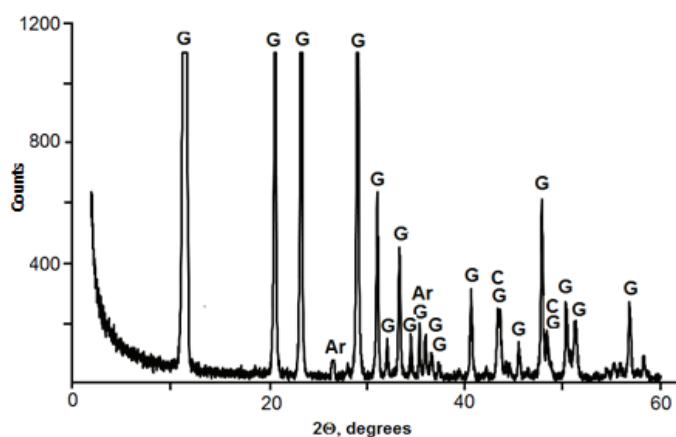
Glass is used as an additive. It is household waste – the fragments of green bottle glass. The specific surface area of ground glass was 460 m^2/kg . The chemical composition is given in Table 2; the pH was 10.3.

Cupola dust is used as the second additive. It is industrial waste of rock wool production. The chemical composition is given in Table 3. The specific surface area of cupola dust was 240 m^2/kg and the pH was 9.2.

Tablica 1 / Table 1

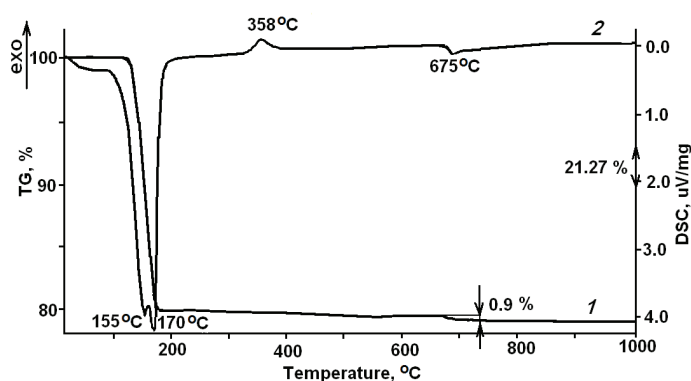
ANALIZA CHEMICZNA GIPSU Z ODSIARCZANIA SPALIN
CHEMICAL ANALYSIS OF FGD-GYPSUM

Składnik, % masowe / Component, % by mass				
CaO	SO ₃	R ₂ O ₃	SiO ₂	Strata prażenia / Loss on ign.
32.42	46.04	0.10	0.5	21.27



Rys. 1. Dyfraktogram gipsu z odsiarczania spalin. G – gips, C – kalcyt, A – aragonit

Fig. 1. XRD pattern of the FGD gypsum. G – gypsum, C – calcite, Ar – aragonite



Rys. 2. Krzywe TG i DSC gipsu z odsiarczania spalin. 1 – TG, 2 – DSC

Fig. 2. TG and DSC curves of the FGD gypsum. 1 – TG, 2 – DSC

i anortytu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ oraz lisetytu. Analiza termiczna potwierdziła te wyniki [rysunek 4]. Dehydratacja illitu nastąpiła w zakresie temperatur od 500°C do 650°C. Vaterny i magnezyt uległy natomiast rozkładowi w zakresie temperatur od 650°C do 800°C.

3. Metody

Skład chemiczny określono stosując metody klasycznej analizy, zgodne z normą litewską LST EN 196-2-2005.

Do oznaczania powierzchni właściwej stosowano metodę Blaine'a, zgodną z normą litewską LST EN 196-6-2005.

Próbki zmielono w laboratoryjnym młynku wibracyjno-tarczowym "Pulverisette 9".

Pomiary pH zawiesin wodnych wykonywano pH-metrem 673 M. Stosunek wody [W] do składników stałych [S] wynosił W/S = 10.

Jakościowy skład fazowy zbadano rentgenograficznie, stosując aparat DRON-6 pracujący w geometrii Bragg-Brentano; promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ z filtrem Ni i monochromatorem grafitowym.

Tablica 2 / Table 2

ANALIZA CHEMICZNA SZKŁA

CHEMICAL ANALYSIS OF GLASS

Składnik, % masowe / Component, % by mass							
CaO	SO ₃	R ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
7.5	0.2	2.14	71.07	4.12	0.2	13.69	1.08

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY PYŁU Z TOPIENIA WEŁNY MINERALNEJ

CHEMICAL COMPOSITION OF CUPOLA DUST

Składnik, % masowe / Component, % by mass						
CaO	R ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia Loss on ign.
3.52	18.28	39.82	12.68	7.20	5.47	13.3

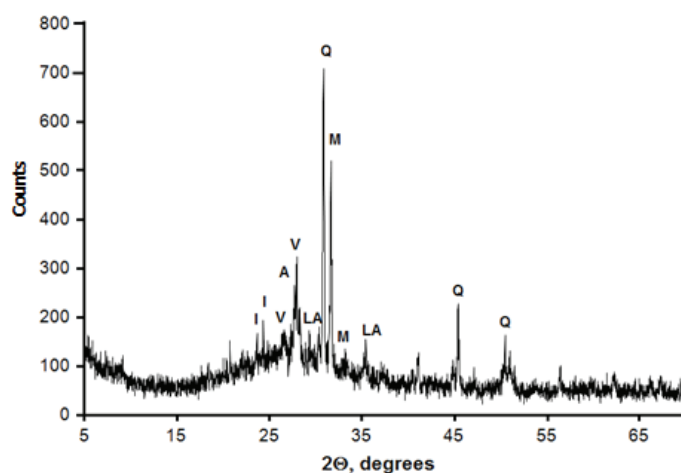
The XRD pattern [Fig. 3] shows that cupola dust contains principally cristobalite and low content of magnesite as well as much lower of vaterite. Low content of illite, anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and lisetite were also present. That was confirmed by thermal analysis as well [Fig. 4]. The illite was dehydroxylated in the temperature range 500°C–650°C. The vaterite and magnesite were decomposed in the temperature range 650°C–800°C.

3. Methods

The chemical composition was determined using classical methods according to standard LST EN 196-2-2005.

The specific surface area was determined by the Blaine's method according to standard LST EN 196-6-2005.

Samples were ground in a laboratory vibrating disc mill "Pulverisette 9".



Rys. 3. Dyfraktogram pyłu z topienia wełny. Oznaczenia: Q – cristobalit, L – lisetyt, A – anortyt, V – vaterny, M – magnezyt, I – illit

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of cupola dust. Indexes: Q – cristobalite, L – lisetite, A – anorthite, V – vaterite, M – magnesite, I – illite

Do analizy termicznej stosowano aparat Netzscha STA 409 PC Luxx, szybkość wzrostu temperatury wynosiła 15°C/min, a pomiary wykonano w atmosferze azotu.

Spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera [FT-IR] przeprowadzono w aparacie Perkina Elmera FT-IR z systemem Spectrum GX. Próbkę przygotowano mieszając 1 mg badanego materiału z 200 mg KBr.

Pomiary kalorymetryczne wykonano w kalorymetrze izotermicznym TAM Air III. Stosunek wody do cementu anhydrytowego wynosił 0,5; szybkość wydzielania ciepła rejestrowano przez 72 godziny.

Zawartość wody w gipsie [strata prażenia, %] obliczono po prażeniu w 400°C.

Hydratację cementu anhydrytowego zahamowano po ustalonym czasie [po 2 godzinach, 1, 3, 7, 28 dniach] poprzez ucieranie próbek w moździerzu porcelanowym z dodatkiem acetonu, a następnie odsączanie całości w celu oddzielenia fazy stałej, po czym uzyskane w ten sposób próbki suszono w temperaturze 50°C.

Wytrzymałość na ściskanie cementu anhydrytowego badano na próbkach o wymiarach 2x2x2 cm³. Zawartość wody i czas wiązania mieszanek [zaczynu o normalnej konsystencji] zbadano zgodnie z normą litewską LST EN 196-3-2005. Próbkę dojrzewały w powietrzu o temperaturze 20°C i wilgotności względnej 90% przez 28 dni przed pomiarami wytrzymałości, które przeprowadzono na prasie ELE AutoTest.

Gips z odsiarczania spalin mieszano ze szkłem i pyłem piecowym w plastikowym pojemniku z przystawką homogenizującą Turbula typ T [49 obr/min] przez 30 minut. Skład mieszanek podano w tablicy 4.

Mieszanki prażono w temperaturze 800 °C lub 900°C przez 30 minut.

Tablica 4 / Table 4

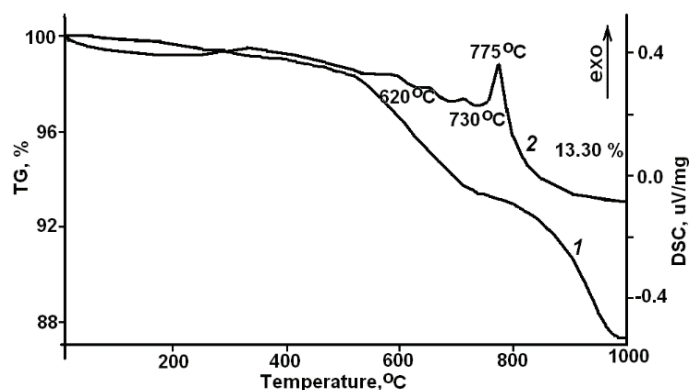
SKŁAD MIESZANEK

THE MIXTURES COMPOSITION

Mieszanka Mixture No	Składniki, % / Components, %		
	Gips z odsiarczania spalin FGD gypsum	Szkoło Glass	Pył piecowy Cupola dust
1	100	-	-
2	95	5	-
3	90	10	-
4	95	-	5
5	90	-	10

4. Wyniki

Gips z odsiarczania spalin bez dodatków oraz z dodatkiem 5% i 10% szkła lub pyłu z produkcji wełny prażono w temperaturze 800°C i 900°C. Analiza rentgenograficzna [rysunek 5] wykazała, że prażone próbki zawierają anhydryt. Widmo w podczerwieni



Rys. 4. Krzywe TG i DSC pyłu z topienia wełny. 1 – TG, 2 – DSC

Fig. 4. TG and DSC curves of the cupola dust. 1 – TG, 2 – DSC

The pH measurements of water suspensions were conducted with pH-meter 673 M; the ratio of water [W] to solid material [S] was W/S = 10.

For the XRD DRON-6 X-ray diffractometer with Bragg-Brentano geometry, Ni-filtered Cu K_α radiation and graphite monochromator, was used.

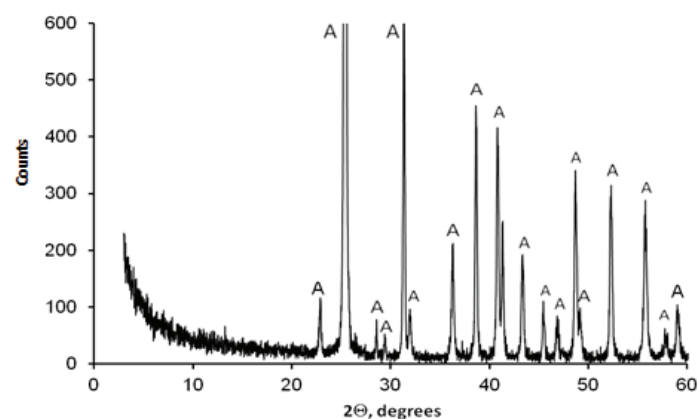
Thermal analysis was executed with Netzsch 409 PC Luxx and heating rate of 15°C/min and a nitrogen atmosphere was applied.

Fourier infrared spectroscopy [FT-IR] was carried out with spectrum Perkin Elmer FT-IR system Spectrum GX. Specimens were prepared by mixing 1 mg of the sample with 200 mg of KBr.

For the calorimetric measurements TAM Air III isothermal calorimeter was used. The water to anhydrite cement ratio was 0.5; the heat evolution rate was measured over a period of 72 h.

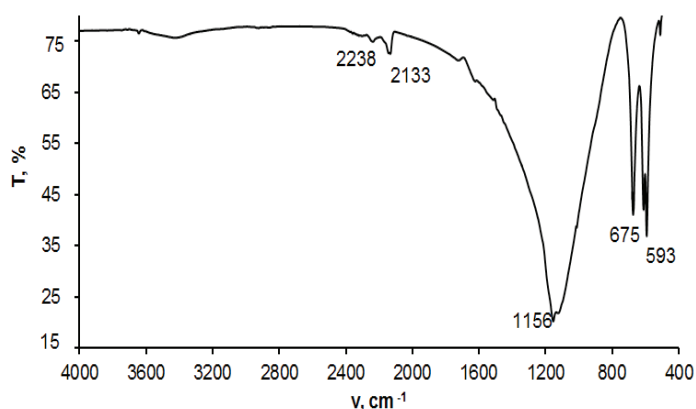
The hydration water in gypsum [loss on ignition, %] was determined after heating at 400°C.

The hydration of the anhydrite cement was stopped after selected time intervals [after 2 hours, 1, 3, 7, 28 days] by grinding the samples in the porcelain mortar, with acetone and filtration for solid phase separation and drying at 50°C.



Rys. 5. Dyfraktogram cementu anhydrytowego A – anhydryt

Fig. 5. XRD pattern of anhydrite cement. A – anhydrite



Rys. 6. Widmo w podczerwieni cementu anhydrytowego

Fig. 6. FT-IR spectrum of the anhydrite cement

[rysunek 6] zawiera pasma w zakresie 618 i 675 cm^{-1} , które potwierdzają utworzenie nierozpuszczalnego anhydrytu (24).

Właściwości fizyczne cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkami lub bez dodatków pokazano w tablicy 5 i na rysunku 7.

Cement anhydrytowy uzyskany z gipsu z odsiarczania spalin z 10% dodatkiem szkła lub pyłu piecowego ma krótszy czas wiązania od cementu z 5% dodatkiem. Jednakże zgodnie z uzyskanymi wynikami [rysunek 7] można stwierdzić, że ilość zastosowanych dodatków praktycznie nie ma wpływu na proces hydratacji. Z tego względu w dalszych badaniach uwzględniono tylko próbki cementu anhydrytowego wytworzonego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem 5% szkła lub pyłu piecowego, wyprażone w temperaturze 800°C i 900°C.

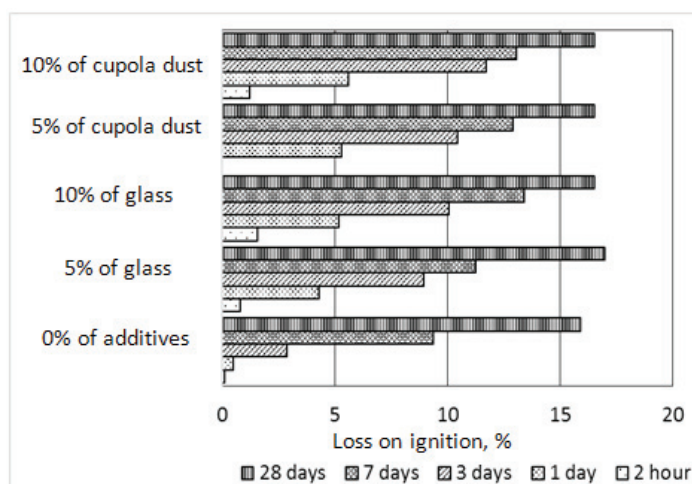
Próbki cementu anhydrytowego bez dodatków i z 5% dodatkami prażone w temperaturze 800°C mają krótszy czas wiązania w po-

Tablica 5 / Table 5

WPLÝW DODATKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU ANHYDRYTOWEGO

THE INFLUENCE OF THE ADDITIVES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ANHYDRITE CEMENT

Mieszanka Mixture	Zawartość dodatku, % Content of additive, %	pH	w/c / W/A	Czas wiązania / Setting time	
				Początek, min ^s Initial, min ^s	Koniec, min ^s Final, min ^s
Temperatura prażenia - 800°C / The temperature of 800°C					
Bez dodatków Without additives	0	10.61	0.41	1 ⁰⁵	1 ⁵⁰
Z dodatkiem szkła With glass	5	10.56	0.36	2 ⁴⁰	3 ⁵⁵
	10	10.40	0.35	1 ²⁵	2 ¹⁰
Z dodatkiem pyłu With dust	5	10.21	0.35	4 ³⁵	6 ⁰⁰
	10	10.12	0.34	3 ¹⁵	5 ¹⁰
Temperatura prażenia - 900°C / The temperature of 900 °C					
Bez dodatków Without additives	0	11.56	0.41	-	-
Z dodatkiem szkła With glass	5	10.62	0.34	3 ⁴⁵	6 ⁰⁵
	10	10.22	0.34	0 ⁵⁵	1 ¹⁵
Z dodatkiem pyłu With dust	5	9.18	0.36	4 ⁵⁰	7 ¹⁵
	10	9.11	0.33	1 ⁴⁰	2 ¹⁵



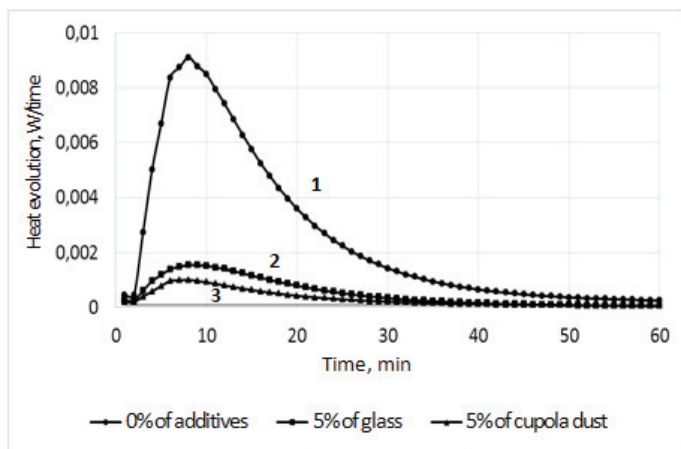
Rys. 7. Stopień hydratacji cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin prażonego w temperaturze 900°C

Fig. 7. Degree of hydration of anhydrite cement produced from the FGD gypsum burnt at 900°C

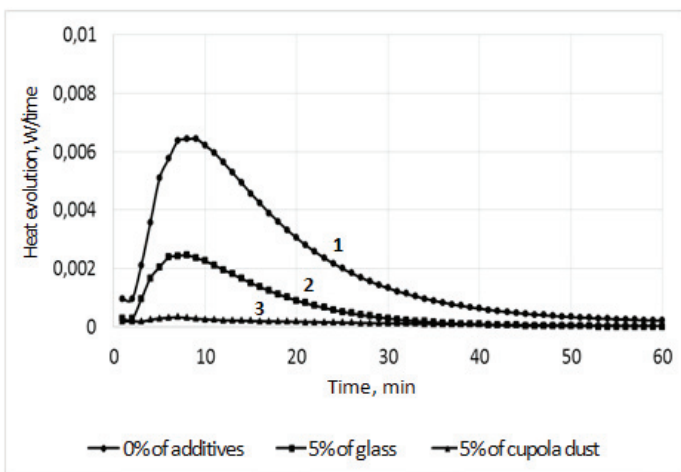
The compressive strength of anhydrite cement was measured on cubes of $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ dimension. The water rate and the setting time of mixture production [normal consistence] were determined according to standard LST EN 196-3-2005. The samples were cured in the air at 20°C and 90% relative humidity for 28 days before the strength measurements in press ELE AutoTest.

FGD gypsum was mixed with glass or cupola dust in the plastic container with the homogenizing device Turbula type T [49 rev/min] for 30 min. The composition of mixtures is presented in Table 4.

The mixtures were burnt at the temperature of 800 or 900°C for 30 minutes.



a)



b)

Rys. 8. Szybkość procesu hydratacji cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin prażonego w temperaturze [a] 800°C i [b] 900°C

Fig. 8. Hydration heat evolution of anhydrite cement produced from the burnt FGD gypsum at temperature of [a] 800°C and [b] 900°C

równaniu do cementu anhydrytowego prażonego w temperaturze 900°C [tablica 5]. Badania kalorymetryczne [rysunek 8] oraz zmiany pH [tablica 5] wyjaśniają szybsze wiązanie cementu anhydrytowego prażonego w temperaturze 800°C.

Krzywe szybkości wydzielania ciepła cementu anhydrytowego [rysunek 8a krzywa 1, 8b krzywa 1] wykazały bardzo krótki okres indukcji i dalsze szybkie wydzielanie ciepła. Największy wzrost szybkości wydzielania ciepła występuje po 7 minutach. Największa szybkość wydzielania ciepła hydratacji występuje w przypadku cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin bez dodatków, prażonego w temperaturze 800°C. pH tego cementu anhydrytowego wynosi 10,6, a jego przyrost w stosunku do gipsu z odsiarczania spalin spowodowany jest obecnością wolnego CaO, powstałego po prażeniu CaCO_3 . Obliczono, że gips z odsiarczania spalin zawierał 1,5% CaCO_3 . Hydratacja, a także twardnienie anhydrytu przebiega szybciej przy niewielkiej zawartości [2-3%] wolnego CaO (25). Potwierdziły to także uzyskane wyniki [tablica 5 i rysunek 7]. Natomiast cement anhydrytowy [bez dodatków] prażony w temperaturze 900°C ma pH 11,6, cze-

4. Results and discussion

FGD-gypsum without additives and with 5 and 10% additives – glass or cupola dust, was burnt at 800°C and 900°C. XRD analysis [Fig. 5] has shown that the burned samples were composed of anhydrite. The bands at 618 and 675 cm^{-1} on FT-IR spectrum [Fig. 6] also proved that the insoluble anhydrite was formed (24).

The physical properties of anhydrite cement produced from the FGD-gypsum with and without additives are presented in Table 5 and in Fig. 7.

Anhydrite cement produced from the FGD-gypsum with 10% additive of glass or cupola dust has shorter setting time than the one burnt with 5% of additives. However, according to the results [Fig. 7] it is possible to state that the quantity of additives used almost have no influence on the hydration process. Therefore, the specimens of anhydrite cement that had been produced from the FGD-gypsum mixed with 5% of additives of glass or cupola dust and burnt at temperature of 800 and 900°C, were used for the further investigation.

Anhydrite cement without additives and with 5% of additive, both burnt at temperature of 800°C has the shorter setting time than anhydrite cement burnt at 900°C [Table 5]. The calorimetric examination [Fig. 8] and changes of pH are explaining [Table 5] the faster setting time of anhydrite cement that was burnt at the temperature of 800°C.

In the curves of the heat evolution of anhydrite cement [Fig. 8a curve 1, 8b curve 1] the very short induction period are showing and the rapid heat evolution can be seen. The highest value of the heat maximum is reached already after 7 min. The highest heat evolution of hydration was showing the anhydrite cement produced from the FGD gypsum at temperature of 800°C, without additive. This anhydrite cement has pH of 10.6 and pH increase is caused by free CaO of CaCO_3 decomposition, during burning process. It was calculated that FGD gypsum contained 1.5% of CaCO_3 . The hydration and hardening of anhydrite is faster if there is low content [2-3%] of free CaO (25). It is proved by the obtained results [Table 5 and Fig. 7]. Meantime, anhydrite cement [without additives] that has been produced at the temperature of 900°C has pH of 11.6 because possibly during burning process the larger amount of free CaO has been produced. The larger content of CaO reduces a little the solution of CaSO_4 (25) thus the heat evolution during the hydration process of anhydrite cement differs depending on the burning temperature. The lower heat is evolved when anhydrite cement from FGD gypsum, burnt at 900°C without additives is hydrated, compared to the heat evolved when anhydrite cement that has been produced at 800°C is hydrated. Anhydrite cement burnt at 900°C does not set and specimen does not harden up to 3 days.

The pH of anhydrite cement produced from FGD-gypsum with 5% of additive burnt at temperature of 800°C has pH a little higher than 10.6 - without additive, than 10.5 with glass and 10.21 with cupola dust. Meanwhile, pH of anhydrite cement produced from the FGD

go prawdopodobną przyczyną jest większa zawartość wolnego CaO powstała w wyniku prażenia. Większa ilość wolnego wapna zmniejszyła nieco zawartość CaSO_4 (25), stąd wydzielanie ciepła podczas procesu hydratacji cementu anhydrytowego różni się w zależności od temperatury prażenia. Mniej ciepła wydziela się w przypadku hydratacji cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin bez dodatków, prażonego w temperaturze 900°C niż w przypadku cementu anhydrytowego prażonego w temperaturze 800°C . Cement anhydrytowy prażony w temperaturze 900°C nie wiąże, a próbka nie twardnieje w ciągu 3 dni.

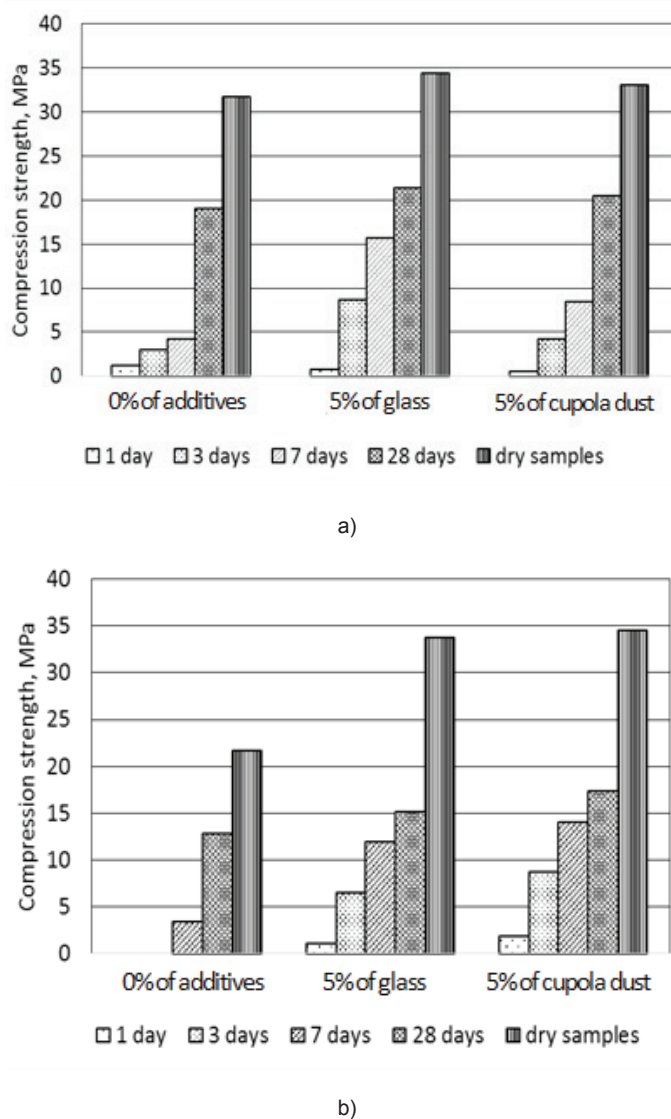
pH cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin, prażonego w temperaturze 800°C , wynoszące 10,6, jest nieznacznie większe w porównaniu do cementu anhydrytowego z dodatkiem 5% szkła, które wynosi 10,5, a także z dodatkiem 5% pyłu piecowego, które wynosi 10,2. Natomiast pH cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin, prażonego w temperaturze 900°C , wynoszące 11,6, jest większe w porównaniu do cementu anhydrytowego z dodatkiem 5% szkła, które wynosi 10,6, a także z dodatkiem 5% pyłu piecowego, które wynosi 9,2. Można przypuszczać, że pH uległo zmniejszeniu, pod wpływem wolnego wapna, a także prawdopodobnie jego rozpuszczalnych związków, powstałych w trakcie prażenia gipsu z tymi dodatkami. Ma to także wpływ na przebieg krzywych wydzielania ciepła [rysunek 8]. W przypadku hydratacji cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkami, po bardzo krótkim okresie indukcji wydzielanie ciepła jest znacznie mniejsze w porównaniu do cementu anhydrytowego uzyskanego z gipsu bez dodatków. Dane te potwierdzają wyniki podane w tablicy 5, wykazujące, że cement anhydrytowy z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkami wiąże wolno. Korzystny wpływ dodatku szkła i pyłu piecowego na wytrzymałość cementu anhydrytowego zaznacza się po 3, 7 i 28 dniach [rysunek 9].

Uzyskane wyniki wykazały większy wpływ dodatków w przypadku cementu anhydrytowego prażonego w temperaturze 900°C w porównaniu do cementu prażonego w temperaturze 800°C .

Wytrzymałość na ściskanie suchych próbek cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem szkła, wyprażonego w temperaturze 900°C była większa o 56% w porównaniu do cementu bez dodatku. Natomiast wytrzymałość na ściskanie suchych próbek wzrosła o 59% po dodaniu pyłu z topienia wełny do gipsu z odsiarczania spalin, w porównaniu do próbki bez dodatku.

Wytrzymałość na ściskanie suchych próbek cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem szkła lub pyłu z topienia wełny, wyprażonego w temperaturze 800°C , była większa odpowiednio o 9% i 4%. Można zatem stwierdzić, że wpływ dodatku szkła lub pyłu piecowego na właściwości cementu anhydrytowego zależy od temperatury prażenia gipsu z odsiarczania spalin.

Właściwości cementu anhydrytowego uzyskanego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkami, wyprażonego w temperaturze 900°C , są lepsze w porównaniu do cementu anhydrytowego o analogicznym składzie prażonego w temperaturze 800°C . Jest to spowodowane



Rys. 9. Wytrzymałość na ściskanie próbek: a) prażonych w 800°C , b) prażonych w 900°C

Fig. 9. Compressive strength of samples burned: a) at temperature of 800°C , b) at temperature of 900°C

gypsum with additive burnt at the temperature of 900°C has higher pH equal 11.6 which is decreasing to 10.6 with glass addition and to 9.20 with cupola dust, as additives. It can be assumed that pH is reduced because the free CaO and also probably its soluble compounds were formed from FGD gypsum with these additives during heating. It can be seen on the curves of the heat evolution during hydration [Fig. 8]. The lower heat evolved after very short induction period during anhydrite cement hydration produced from the FGD-gypsum with additives in comparison to the hydration heat of anhydrite cement obtained from FGD gypsum without additives. These data has been proved by the results given in Table 5 which are showing that anhydrite cement produced from FGD-gypsum with additives is setting slowly. The positive glass and cupola dust influence on the strength of anhydrite cement can be found after 3, 7 and 28 days [Fig. 9].

It has been noticed that the additives had higher influence on the anhydrite cement that was produced at the temperature of 900°C than on the once that was produced at 800°C .

większą zawartością związków powstających podczas prażenia w wyższej temperaturze. Podczas hydratacji cementu anhydrytowego fazy te odgrywają rolę aktywatorów. Dyfraktogramy [rysunek 10] próbek zhydratyzowanego cementu wykazały obecność glauberytu $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ i syngenitu $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Kryształy tych faz mają prawdopodobnie dużą powierzchnię i działają jako heterogeniczne zarodki w krystalizacji gipsu, a więc wpływają korzystnie na proces hydratacji i twardnienia siarczanu wapnia (16, 17).

Podsumowując wyniki badań, można stwierdzić, że opisane dodatki mają nieznaczny wpływ na właściwości cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin, prażonego w temperaturze 800°C . Możliwe jest otrzymanie cementu anhydrytowego szybkowiążącego z gipsu z odsiarczania spalin bez dodatków, prażonego w tej samej temperaturze, którego suche próbki miałyby wytrzymałość na ściskanie około 32 MPa. Natomiast suche próbki cementu anhydrytowego z gipsu z odsiarczania spalin z 5% dodatkiem szkła lub pyłu z produkcji wełny prażonego w temperaturze 900°C mają zbliżoną wytrzymałość wynoszącą odpowiednio około 34 MPa i 35 MPa.

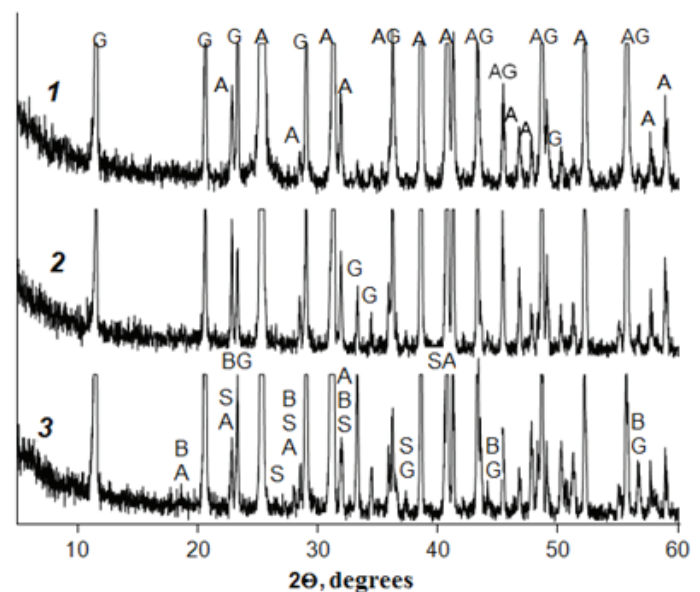
5. Wnioski

Uzyskane wyniki wykazały, że właściwości cementu anhydrytowego otrzymanego z gipsu z odsiarczania spalin bez dodatków lub z dodatkami zależą od temperatury prażenia surowców. Możliwe jest otrzymanie cementu anhydrytowego szybkotwardniejącego wytworzonego z gipsu z odsiarczania spalin bez dodatków prażonego w temperaturze 800°C , którego suche próbki mają wytrzymałość na ściskanie około 32 MPa. W przypadku dodatku szkła lub pyłu piecowego wytrzymałość na ściskanie nieznacznie wzrosła, o 9% w porównaniu do próbek bez dodatków.

Wytrzymałość na ściskanie suchych próbek z cementu anhydrytowego wytworzonego z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem szkła lub pyłu piecowego, prażonego w temperaturze 900°C , jest większa odpowiednio o 56% [około 34 MPa] i 59% [około 34,5 MPa] w porównaniu do cementu bez dodatków. Jest to prawdopodobnie spowodowane zmianą pH cementu anhydrytowego, w którym podczas hydratacji powstają syngenit i glauberyt.

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Cement anhydrytowy można otrzymać z gipsu z odsiarczania spalin z dodatkiem szkła butelkowego lub pyłu z produkcji wełny mineralnej, poprzez prażenie tych surowców w temperaturze 800°C lub 900°C .
2. Cementy te mają dłuższy czas wiązania w porównaniu do cementu anhydrytowego bez dodatków oraz większą wytrzymałość na ściskanie, w przypadku prażenia w 800°C .
3. Wytrzymałość na ściskanie suchych próbek cementu anhydrytowego wytworzonego z gipsu z odsiarczania spalin jest większa



Rys. 10. Dyfraktogramy cementu anhydrytowego po 7 dniach hydratacji: 1 – bez dodatków; 2 – z 5% dodatkiem szkła, 3 – z 5% dodatkiem pyłu z produkcji wełny mineralnej. A – anhydryt, G – gips; B – glauberyt; S – syngenit

Fig. 10. XRD patterns of anhydrite cement after 7 days of hydration: 1 – without additives; 2 – with 5% glass; 3 – with 5% cupola dust. A – anhydrite, G – gypsum; B – glauberite; S – syngenite

The compressive strength of dry specimens of the anhydrite cement that was produced from the FGD-gypsum with glass additives burnt at the temperature of 900°C was higher of 56%. The compressive strength of dry specimens was increasing by 59% after cupola dust was added during the heating process.

Meanwhile, the compressive strength of dry anhydrite cement specimens produced from FGD-gypsum with glass or cupola dust additions which were burnt at the temperature of 800°C was higher of 9% and 4% respectively. Thus it is possible to confirm that the anhydrite cement properties are influenced by glass and cupola dust depending on the temperature of the FGD-gypsum burning.

It can be assumed that the properties of anhydrite cement produced from the FGD-gypsum burnt with additives at the temperature of 900°C had the better properties than the anhydrite cement with analogical composition produced at temperature of 800°C . It was probably caused by the higher content of new compounds formed during heating at higher temperature. During the hydration of anhydrite cement these phases were playing the role of activators. The XRD pattern [Fig. 10] of hydrated cement specimens has shown glauberite $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ and syngenite $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. The crystals of these phases have probably high surface area thus they act as the hetero-nuclei of gypsum crystallization, thus they are increasing the hydration and hardening processes of calcium sulphate (16, 17).

To sum up the results of the investigation it can be stated that the additives do not have significant influence on the properties of anhydrite cement produced of FGD-gypsum at the temperature of 800°C . It is feasible to produce anhydrite cement that would hydrate

w przypadku próbek z dodatkiem 5% szkła butelkowego prażonych w temperaturze 800°C oraz próbek z 5% dodatkiem pyłu piecowego prażonych w temperaturze 900°C.

Literatura / References

1. D. Gazdic, Industrial Resources for the Production of Sulphate Binders, *Advanced Materials Research*, 897, 53-56 (2014).
2. J. Cesniene, Influence of phosphatic impurities on the anhydrite binding material of phosphogypsum, *Ceramics – Silikaty*, 51 3, 153-159 (2007).
3. V. Leskeviciene, D. Nizeviciene, Anhydrite binder calcined from phosphogypsum, *Ceramics – Silikaty*, 54, 2, 152-159 (2010).
4. A. Kazragis, A. Jukneviute, A. Gailius, E. Zalieckiene, Utilization of boon and chaff for manufacturing lightweight walling materials, *J. of Environmental Engineering and Landscape Management*, 12, 12-21 (2004).
5. C. S Poon, S. C Kou, L Lam, Z. S Lin, Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄), *Cem. Concr. Res.*, 31, 873-881 (2001).
6. J. Žvironaitė, J. Kerienė, D. Makutėnienė, V. Kizinievič, The peculiarities of hardening of composite anhydrite cement pozzolana binding material with not burned natural anhydrite, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 16, 159-164 (2010).
7. A. Jarosinski, Cz. Ostrowski, Effect of Portland cement on strength development of phosphoanhydrite-pozzolana cement, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 137-143 (1997).
8. J. Malolepszy, L. Kotwica, Z. Konik, R. Zak, Rapid-hardening cements with addition of anhydrite lime sinters, *Cement Wapno Beton*, 80, 40-45 (2014).
9. G. Tzouvalas, N. Dermatas, S. Tsimas, Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite, *Cem. Concr. Res.*, 34, 2113-2118 (2004).
10. Yan Shen, Jueshi Qian, Zhiwei Zhang, Investigations of anhydrite in CFBC fly ash as cement retarders, *Constr. Build. Mat.*, 40, 672-678 (2013).
11. Ullmans's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th completely revised edition, Vol. A4, 1995.
12. T. Sievert, A. Wolter, N. B. Singh, Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄·II) in a ball mill, *Cem. Concr. Res.*, 35, 623-630 (2005).
13. B. Wtorov, H. B. Fischer, J. Stark, Activation of natural anhydrite, 14. *Internationale Baustofftagung*, 1, 1069-1082 (2000).
14. M. Sing, M. Garg, Making of anhydrite cement from waste gypsum, *Cem. Concr. Res.* 30, 571-577 (2000).
15. V. Leskeviciene, D. Nizeviciene, Influence of the setting activators on the physical mechanical properties of phosphoanhydrite, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 20, 233-240 (2014).
16. S. Marinkovic, A. Kostic-Pulek, S. Popov, J. Djinovic, P. Trifunovic, The possibility of obtaining beta-anhydrite from waste nitrogypsum, *J. Min. Met.*, 40B, 1, 89-100 (2004).
17. N. B. Singh, The activation effect of K₂SO₄ on the hydration of gypsum anhydrite (CaSO₄ II), *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1, 196-201 (2005).
18. M. Fridrichova, K. Kulisek, J. Novak, V. Dvarakova, Some aspects of FGD-gypsum utilization, 14 *Internationale Baustofftagung*, 1, 0241-0246 (2000).
19. U. Ludwig, N. Y. Khan, G. Hubner, High performance anhydrite and hemihydrate binders from flue gas desulphurization and chemical gypsum, 4th International Conference on FGD and Other Synthetic Gypsum, 19-23 (1995).

fast and its dry specimens would have the compressive strength of about 32 MPa from the FGD gypsum without additives, burnt at the same temperature. Meanwhile, the anhydrite cement made from the FGD gypsum with 5% glass or cupola dust additives heat treated at the temperature of 900°C has similar compressive strength of about 34 MPa and 35 MPa of dry specimens respectively.

5. Conclusions

The results of experiments have shown that the properties of the anhydrite cement produced of FGD-gypsum with or without additives depend on the burning condition i.e. at which temperature the raw materials are heat treated. It is possible to produce anhydrite cement that has rapid hardening and which dry specimens has compressive strength of about 32 MPa from the FGD-gypsum without additives, which was burned at the temperature of 800°C. When glass or cupola dust was added the compressive strength was increased slightly, of about 9%.

The compressive strength of dry specimens of the anhydrite cement that was produced from the FGD-gypsum with glass or cupola dust addition burnt at the temperature of 900°C have higher strength by 56% and 59% , reaching about 34 MPa and 34.5 MPa respectively. This is probably caused by pH changes of anhydrite cement and by syngenite and glauberite which were formed during hydration.

From the experimental results the following conclusions can be drawn:

1. Anhydrite cement can be produced from gas desulphurisation gypsum with addition of bottle glass or cupola dust from mineral wool production by burning at 800°C or 900°C.
2. These cements have longer setting time compared to anhydrite cement and higher compressive strength after burning at 800°C.
3. The compressive strength of the anhydrite cement dry specimens produced from the FGD-gypsum is the highest with 5% bottle glass addition burned at 800°C and with 5% of cupola dust after burning at 900°C.

- 20 F. Hernandez-Olivares, V. Aguado, E. Menendez, L. de Villanueva, Sintering of Natural Anhydrite-Glass composite, *J. of the European Ceramic Society*, **17**, 743-748 (1997).
21. J. Andriusiene, S. Stonis, B. Vektaris, C. Baublis, Raw mix for the production anhydrite binding material, *USSA Pat.* 1837055 (1988).
22. V. Leskeviciene, I. Sarlauskaite, D. Nizeviciene, N., Kybartiene, Influence of the gypsum dehydration temperature and alkali additives on the properties of anhydrite cement, *Science of Sintering*, **42**, 2, 233-243, (2010).
23. V. Leškevičienė, D. Nizevičienė, Investigation of anhydrite cement produced from phosphogypsum, *Cement Wapno Beton*, **79**, 362-369, (2013).
24. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley & Sons, New York, 1997.
25. M. Martusevicius, R. Kaminskas, J. Mituzas, *The chemical technology of binding materials*, 2002 (in Lithuanian).