

**Anna KRÓL<sup>1</sup>**  
**Małgorzata WZOREK<sup>2</sup>**

## **OCENA ROLI CYNKU PODCZAS WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW MINERALNYCH**

Artykuł porusza niezwykle istotne aspekty stosowania na szeroką skalę paliw alternatywnych (komponowanych z części palnych odpadów przemysłowych i komunalnych) jako częściowych substytutów paliw naturalnych w przemyśle cementowym. Rozważaniom poddano także stosowanie odpadów z innych gałęzi przemysłu stanowiących alternatywę dla surowców wydobywanych w środowisku naturalnym.

Ponadto zakłady cementowe znacznie ograniczają produkcję i stosowanie klinkieru portlandzkiego (najdroższego składnika cementu) poprzez wprowadzanie do składu cementu, w charakterze składników głównych, tzw. dodatków mineralnych. Wśród najczęściej stosowanych są uboczne produkty przemysłowe: popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy czy pył krzemionkowy.

Odpadowe produkty energetyki i hutnictwa są także cennym składnikiem betonów. Umożliwiają kształtowanie jego właściwości, aby kompozyt ten mógł sprostać coraz trudniejszym wymaganiom w zastosowaniach takich, jak np. infrastruktura komunikacyjna i podziemna, roboty inżynieryjne i górnicze, obiekty ochrony środowiska.

W artykule przeanalizowano wpływ rosnącego udziału paliw i surowców odpadowych w produkcji klinkieru i cementu, związanego z wprowadzeniem coraz większych ilości metali ciężkich do ich składu, na charakterystykę fizyko-mechaniczną kompozytów mineralnych. Przedstawiono badania własne nad rolą cynku w kształtowaniu właściwości nowoczesnych kompozytów mineralnych. Analizowano wpływ tego metalu ciężkiego na czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie oraz zmiany kinetyki wydzielania się ciepła hydratacji matryc. Określono, iż cynk prowadzi do wielu zmian w charakterystyce fizyko-mechanicznej kompozytów, które należy monitorować mając na uwadze trwałość matryc.

---

<sup>1</sup> Autor do korespondencji: Anna Król, Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 449 83 85, a.krol@po.opole.pl

<sup>2</sup> Małgorzata Wzorek, Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 449 84 40, m.wzorek@po.opole.pl

**Słowa kluczowe:** gospodarka odpadami, beton, zaprawa, metale ciężkie.

## 1. Wprowadzenie

Polski przemysł cementowy w ostatnim dwudziestoleciu przeszedł gruntowną przemianę, modernizując instalacje z zastosowaniem najlepszych dostępnych rozwiązań technicznych. W konsekwencji umożliwiło to m.in. stosowanie surowców odpadowych w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego i cementu. Na szeroką skalę obecnie stosowane są paliwa alternatywne (komponowane z części palnych odpadów przemysłowych i komunalnych) jako częściowe substytuty paliw naturalnych oraz odpady z innych gałęzi przemysłu stanowiące alternatywę dla surowców wydobywanych w środowisku naturalnym.

Ponadto zakłady cementowe znacznie ograniczają produkcję i stosowanie klinkieru portlandzkiego (najdroższego składnika cementu) poprzez wprowadzanie do składu cementu, w charakterze składników głównych, tzw. dodatków mineralnych. Wśród najczęściej stosowanych są uboczne produkty przemysłowe: popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy czy pył krzemionkowy.

Odpadowe produkty energetyki i hutnictwa są także cennym składnikiem betonów. Umożliwiają kształtowanie jego właściwości, aby kompozyt ten mógł sprostać coraz trudniejszym wymaganiom w zastosowaniach takich, jak np. infrastruktura komunikacyjna i podziemna, roboty inżynierskie i górnicze, obiekty ochrony środowiska.

Zastosowanie zatem odpadowych surowców w przemyśle cementowym i budownictwie stało się nieodwracalnym procesem, spójnym z ideą zrównoważonego rozwoju. Z czasem to rozwiązanie zrodziło pytania nie tylko o jakość powstających produktów, ale także o ich wpływ na środowisko naturalne. W wielu krajach zapoczątkowane zostały prace nad utworzeniem systemu oceny środowiskowej materiałów konstrukcyjnych stosowanych w budownictwie, który w szczególności sposób ma uwzględniać poziom uwalniania metali ciężkich do środowiska. System oceny uwalniania metali ciężkich jest tym bardziej aktualny, gdyż coraz powszechniej kompozyty te stosowane są w zrównoważonej gospodarce do unieszkodliwiania odpadów. Spoiwa mineralne służą bowiem do wytwarzania matryc zestalających odpady niebezpieczne, zawierające metale ciężkie. Jeśli przyjąć, że ten rodzaj unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych będzie się rozwijał, należy wziąć także pod uwagę jaki wpływ na właściwości kompozytów cementowych będzie miał rosnący dodatek metali ciężkich. Ważnym aspektem tych rozważań stanie się także ocena trwałości powstających matryc, a zatem przeprowadzenie takich testów i badań, które wskażą na wpływ metali ciężkich na właściwości kompozytów w dłuższym okresie czasu.

Surowce naturalne oraz odpadowe wykorzystywane do produkcji klinkieru i cementu są nośnikami metali ciężkich. Retencja, czyli zdolność wiązania metalu z minerałami klinkieru portlandzkiego, jest cechą charakterystyczną każdego metalu i nie zależy od źródła, z którego metal pochodzi (surowca, odpadu, popiołu z paliwa konwencjonalnego czy też alternatywnego). Natomiast metale ciężkie zawarte w cemencie są trwale wbudowywane w strukturę klinkieru portlandzkiego bądź składników fazowych granulowanego żużla wielkopieczowego lub popiołu lotnego (głównie w fazie szklistej). Określa się, iż retencja metali ciężkich w klinkierach oraz cementach może przekraczać nawet 99% [1].

Autorzy wielu prac są zgodni, iż każdy z metali ciężkich ma inną charakterystykę uwzględniającą poziom związania w strukturach kompozytów mineralnych oraz towarzyszące temu procesy i tworzone produkty hydratacji [3, 12, 14].

## **2. Metale ciężkie w surowcach i paliwach do produkcji klinkieru portlandzkiego**

Coraz powszechniej w procesie wypalania klinkieru surowce naturalne takie jak wapienie, margle, gliny zastępuje się surowcami odpadowymi. Zawartość metali ciężkich w surowcach odpadowych jest na zbliżonym poziomie jak w surowcach naturalnych (tabela 1). Pyły żelazonośne mogą jednak charakteryzować się wyższą zawartością chromu, cynku, manganu, cyny oraz arsenu w porównaniu z pozostałymi surowcami.

Szczególną uwagę w technologii produkcji cementów zwraca się na zawartość metali ciężkich w paliwach zastępczych produkowanych na bazie odpadów. Metale ciężkie w nich zawarte mogą negatywnie wpływać na jakość wytwarzanego klinkieru, a co za tym idzie cementu, oraz zwiększać emisję szkodliwych substancji do środowiska naturalnego. Dlatego też zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych, w niektórych krajach, jest limitowana. Przykłady takich ograniczeń podano w tabeli 2. W Polsce przyjęto praktykę, iż każda cementownia, znając skład chemiczny swoich surowców, jest w stanie dla współpalanych odpadów określić graniczne zawartości metali ciężkich, takich jak: cynk, kadm, rtęć, tal, arsen, kobalt, nikiel, antymon, ołów, chrom, miedź, mangan, wanad oraz innych pierwiastków (np. chlor, siarka czy fluor) [9].

W tabeli 3 przedstawiono zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych pochodzących od wybranych dostawców, których skrótowo oznaczono od PI do PVII. Wyniki analiz porównano z wymaganiami stawianymi przez cementownie paliwom alternatywnym [10]. Jak można zauważyć większość wymagań dotyczących zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych została spełniona. Problemy z ich dotrzymaniem mogą dotyczyć w niektórych przypadkach zawartości cynku, antymonu, miedzi lub ołowiu.

**Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w wybranych surowcach naturalnych i odpadowych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego [6, 10]**

Table 1. The content of heavy metals in selected natural raw materials and waste used in the production of clinker [6, 10]

Metal ciężki	Przeciętne zawartości metali ciężkich [mg/kg]				
	Surowiec naturalny			Surowiec odpadowy	
	Margiel	Kamień wapienny	Glina	Pył żelazonośny	Popiół z węgla
Cr	19	22	85	108	30
Zn	29	46	78	207	27
Cd	<1	<1	0,2	1	<1
Pb	6	7	25	23	19
Co	4	3	20	20	7
Ni	13	8	63	76	15
Mn	212	143	600	3507	115
V	26	19	130	133	26
Cu	14	24	43	16	14
As	3	6	15	64	14
Hg	<0,08	<0,08	0,2	0,02	0,22
Tl	<5	<5	0,5	<5	<5
Sb	<5	<5	0,5	<2	5
Sn	2	2	1,6	14	2

**Tabela 2. Graniczne zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych w wybranych krajach europejskich [5]**

Table 2. Limits for content of heavy metals in alternative fuels in selected European countries [5]

Metale ciężkie	Graniczna zawartość metalu ciężkiego w paliwach alternatywnych [mg/kg]			
	Hiszpania	Belgia	Francja	Austria, Szwajcaria
Hg	10	5	10	0,5
Cd	100	70	-	2
Tl	100	30	-	3
Sb	-	200	-	5
As	-	200	-	15
Co	-	200	-	20
Ni	-	1000	-	100
Cu	-	1000	-	100

**Tabela 2 (cd.). Graniczne zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych w wybranych krajach europejskich [5]**

Table 2 (cont.). Limits for content of heavy metals in alternative fuels in selected European countries [5]

Metale ciężkie	Graniczna zawartość metalu ciężkiego w paliwach alternatywnych [mg/kg]			
	Hiszpania	Belgia	Francja	Austria, Szwajcaria
Cr	-	1000	-	100
V	-	1000	-	100
Pb	-	1000	-	200
Mn	-	2000	-	-
Be	-	50	-	5
Se	-	50	-	-
Zn	-	5000	-	400

Można stwierdzić, iż współpalanie paliw alternatywnych może być powodem zwiększenia poziomu zawartości niektórych metali ciężkich w klinkierze [6, 7, 9, 11]. Głównie dotyczy to chromu, wanadu i niklu, co zaobserwowano badając klinkier produkowany w latach 2006-2008 (rys. 1).

Uznaje się ponadto, iż dodatek przepieczonych olejów i rozpuszczalników jest powodem zwiększonego stężenia cynku i ołowiu w klinkierze cementowym, natomiast stosowanie zużytych opon z kolei zwiększa koncentrację w klinkierze związków żelaza i cynku. Metale ciężkie takie jak chrom, cynk, tytan, bar, nikiel, ołów, kadm oraz mangan, w zależności od stężenia, wywierają korzystny wpływ na właściwości klinkieru, czego przykładem może być np. zwiększenie się podatności klinkieru na mielenie [6, 7, 9, 11].

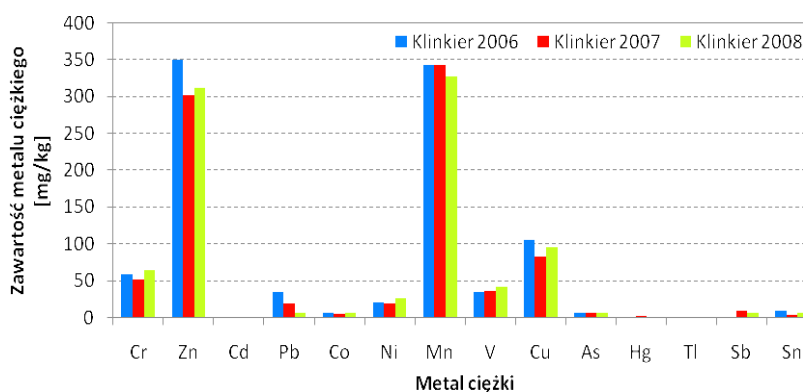
**Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w klinkierze, w latach 2006-2008 [10]**

Fig. 1. The heavy metal content in clinker, in 2006-2008 [10]

**Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych [10]**

Table 3. The content of heavy metals in alternative fuels [10]

Metal ciężki	Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych dla wybranych producentów [mg/kg]							Wymagania dla paliw alternatywnych [mg/kg] [10]
	P I	P II	P III	P IV	P V	P VI	P VII	
Cr	37	56	11	50	73	18	74	<250
Zn	554	2505	1211	224	7322	2620	4141	<1000
Cd	<1	<1	<1	<1	15	3	<1	<20
Pb	36	13	8	76	359	32	152	<250
Co	5	2	2	5	12	14	7	<50
Ni	15	18	7	15	39	9	28	<50
Mn	129	32	108	22	201	32	218	<250
V	8	5	10	4	7	4	5	<250
Cu	3108	20	15	130	1022	28	201	<250
As	2	2	8	<2	3	<2	3	<10
Hg	0,12	0,02	0,1	0,33	0,08	0,03	0,38	<0,5
Tl	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<10
Sb	20	18	18	99	306	163	24	<50
Sn	183	36	6	233	32	16	289	<1000

Zagadnienie wpływu metali ciężkich na proces syntezy i właściwości klinkieru portlandzkiego jest przedmiotem wielu prac badawczych [13, 18]. Pierwiastki śladowe dodawano do surowców w małych ilościach badając proces klinkierowania i właściwości klinkieru. Stwierdzono, że działanie tych składników na proces klinkierowania może prowadzić do:

- obniżenia temperatury powstawania fazy ciekłej,
- zmiany lepkości i napięcia powierzchniowego fazy ciekłej,
- tworzenia zarodków krystalizacji faz klinkierowych,
- tworzenia połączeń przejściowych i nowych faz,
- tworzenia roztworów stałych połączonego ze zwiększeniem defektów w strukturze faz klinkierowych,
- zmiany mikrostruktury klinkieru, głównie wielkości i pokroju kryształów alitu.

### 3. Zawartość metali ciężkich w cementach i dodatkach mineralnych

Konsekwencją stosowania surowców i paliw naturalnych oraz odpadowych jest zmienna zawartość metali ciężkich w cementach. Jak podaje Kalarus [6] na podstawie wiedzy o zawartości metali ciężkich w cemencie można określić, w którym zakładzie został on wyprodukowany i jakich surowców do tego użyto. Przeprowadził on w tym celu cementsy portlandzkie (CEM I), które zostały wyprodukowane w latach 1998 – 2006 w 3 polskich cementowniach. Istotne różnice w zawartości metali ciężkich są zauważalne pomiędzy cementami wyprodukowanymi w latach 2001 i 2006 (tabela 4).

**Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w cementach portlandzkich CEM I wyprodukowanych w trzech różnych cementowniach polskich (A, B, C) w latach 2001 i 2006 [6, 7]**

Table 4. The content of heavy metals in Portland cements CEM I produced in three different Polish cement plants (A, B, C) in the years 2001 and 2006 [6, 7]

Metal ciężki	Rok 2001			Rok 2006		
	A	B	C	A	B	C
	Zawartość [mg/kg]					
Cr	36	32	41	34	93	133
Zn	180	59	1759	250	394	3069
Cd	3	3	9	4	5	12
Pb	11	<5	276	28	28	371
Co	7	4	7	3	2	7
Ni	20	15	22	20	32	45
Mn	288	162	484	317	231	507
Cu	17	7	42	40	79	123
Ba	213	120	157	153	205	223
Sr	785	565	1507	720	610	1338

Według [6] we wszystkich cementach CEM I 32,5R produkowanych w 2006 występuje wzrost zawartości większości pierwiastków śladowych tj.: chromu, cynku, ołowiu, miedzi, manganu, niklu i baru, w stosunku do cementów CEM I 32,5R produkowanych w 2001 roku. Kalarus [6] jednoznacznie wiąże to ze wzrostem stosowania surowców odpadowych w produkcji cementu. Uważa on, że podwyższona koncentracja cynku, ołowiu, manganu i chromu wynika ze stosowania w procesie produkcji klinkieru, żużli i pyłów metalurgicznych bogatych w te pierwiastki. Podwyższona zawartość baru i tytanu w cementach wynika z kolei z dużej zawartości tych pierwiastków w popiołach lotnych,

łupkach przywęglowych i żużlu wielkopieczowym stosowanych jako surowiec do produkcji klinkieru.

Zdaniem autorek, wraz ze wzrostem udziału paliw alternatywnych w produkcji klinkieru coraz trudniejsze staje się określenie z jakiego źródła pochodzi dany metal ciężki w cemencie portlandzkim. Zbyt wiele rodzajów surowców i paliw użytych do jego produkcji ma na to wpływ.

Obowiązujący aktualnie europejski system norm nie zawiera ograniczeń co do zawartości metali ciężkich w cementach i innych składnikach betonu. Jedyne problem chromu  $\text{Cr}^{+6}$  i jego alergicznego oddziaływania na człowieka został uregulowany w prawodawstwie polskim [17].

#### 4. Wpływ jonów cynku na właściwości kompozytów cementowych – badania własne

Badania dotyczące mechanizmu wiązania metali ciężkich oraz ich wpływu na właściwości fizykomechaniczne spoiw mineralnych są szeroko komentowane w literaturze [2, 3, 8]. Autorzy tych prac są zgodni, iż każdy z metali ciężkich ma inną charakterystykę uwzględniającą poziom związania w strukturach kompozytów mineralnych oraz towarzyszące temu procesy i tworzone produkty hydratacji. W związku z tym, w wielu kwestiach spotyka się w literaturze odmiennie zdania badaczy, co powoduje, iż można odnieść wrażenie, że wiedza na temat inkorporacji jonów metali ciężkich w strukturach spoiw mineralnych jest wciąż nieusystematyzowana.

Cynk powoduje zakłócenia w procesie wiązania cementu. Według Chen i współautorów [2] cynk odpowiedzialny jest za opóźnienie wczesnej fazy hydratacji alitu. Z biegiem czasu przyspiesza jednak tę reakcję. Jony Zn w środowisku alkalicznym tworzą kompleksy anionowe, a w obecności jonów wapnia wytrąca się nierozpuszczalny cynkan wapniowy  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Związek ten tworzy otoczkę utrudniającą dostęp wody do hydratyzujących krzemianów wapniowych w ziarnach cementu, przez co zakłócany jest proces wiązania [8]. W tym czasie zachodzą następujące reakcje:



Kurdowski [8] wyjaśnia jednak, że największy efekt opóźniania hydratacji występuje w przypadku cementów o małej powierzchni właściwej lecz także o małej zawartości  $\text{C}_3\text{A}$ . Dodatek ZnO powoduje, że pomimo znacznego opóźnienia procesu wiązania, wytrzymałość zapraw po 7 dniach jest taka sama, jak cementu niezawierającego dodatku tlenku cynku, a po 28 dniach znacznie więk-



sza. Obserwacje co do wpływu związków cynku na przyrost wytrzymałości matryc potwierdza również Deja [3].

Kurdowski [8] podkreśla, iż dzięki znanej właściwości cynku związanej z opóźnianiem procesu hydratacji, jego związki (tlenki, wodorotlenki, sole) są z powodzeniem stosowane w technologii betonu. Zaletą opóźniaczy (takich jak związki cynku, ołowiu, chromu, arsenu) jest bowiem polepszanie urabialności betonu w szerokim zakresie temperatur.

Moulin i współautorzy [12] oceniają, że cynk wbudowuje się w fazę C-S-H, a doświadczenia autora publikacji [3] wskazują na to, że immobilizacja cynku w tych strukturach może wynosić 98-99%.

Dostępne w literaturze wyniki badań opisują głównie wpływ cynku na struktury matryc opartych na cemencie portlandzkim, portlandzkim popiołowym lub portlandzkim żużlowym. Sporadycznie pojawiają się doniesienia o wpływie na spoiwa o innym składzie.

W toku badań zaproponowano sześć różnych składów spoiw, w tym dwa uwzględniające zastosowanie popiołu lotnego z fluidalnego spalania paliw (popiół fluidalny), co jest nowością w rozważaniach nad wpływem cynku na właściwości kompozytów mineralnych.

W składzie spoiw stosowano zatem cement portlandzki CEM I 32,5 R, którego udział w składzie spoiw wahał się w granicach 15 – 100%. Dodatki mineralne użyte do przygotowania spoiw to: popiół lotny krzemionkowy, mielony granulowany żużel wielkopieczowy, popiół lotny z fluidalnego spalania paliw, pył krzemionkowy. Udział tych dodatków w składzie spoiw zawierał się w granicach 10-85%.

W tabeli 5 przedstawiono składy spoiw użytych w badaniach wraz z ich oznaczeniem.

**Tabela 5. Skład spoiw mineralnych użytych w badaniach**

Table 5. The composition of mineral binders used in the study

Oznaczenie spoiwa	Skład spoiw [% mas.]				
	CEM I 32,5R	Popiół lotny krzemionkowy	Granulowany żużel wielkopieczowy	Popiół fluidalny	Pył krzemionkowy
I	100	0	0	0	0
II	60	0	0	40	0
III	60	40	0	0	0
IV	15	0	85	0	0
V	20	0	50	30	0
VI	60	30	0	0	10

Do zapraw wprowadzono jony cynku w postaci  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  w ilości 1% cynku w stosunku do masy spoiwa (sól rozpuszczano w wodzie zarobowej). Spoiwa oznaczono zgodnie z nomenklaturą przyjętą w tabeli 5, dodając do oznaczenia spoiwa symbol Zn.

Na spoiwach bez i z dodatkiem cynku sporządzano zaprawy o składzie podanym w normie PN - EN 196-1:1996 [15]. Zaprawy kształtowano w próbki o wymiarach 4x4x16 cm.

W trakcie badań oceniono następujące właściwości matryc: czas wiązania spoiw oraz ich wodożądność zgodnie z [16], wytrzymałość zapraw na ściskanie [15] i ciepło hydratacji spoiw (z wykorzystaniem kalorymetru różnicowego typu ToniCAL III (Typ 7333)). Badania prowadzono zarówno dla spoiw dotowanych jonami cynku, jak i dla spoiw referencyjnych.

Najkrótszy czas wiązania stwierdzono dla spoiwa referencyjnego I (100% CEM I 32,5R), natomiast najdłuższy czas wiązania dla spoiwa V zawierającego 50% żużla wielkopieczowego i 30% popiołu fluidalnego (tabela 6). Cechą charakterystyczną spoiw zawierających popiół lotny fluidalny jest duża wodożądność (spoiwo II i V). Wynika to z budowy ziaren popiołu fluidalnego, które w dużej części stanowią amorficzne lub słabo skryształizowane produkty całkowitej lub częściowej dehydratacji substancji ilastej stanowiącej skałę płoną w złożach węgla. W popiołach tych, ze względu na niską temperaturę panującą w kotłach fluidalnych (ok. 850°C) brak jest fazy szklistej [4].

**Tabela 6. Czas wiązania spoiw oraz właściwa ilość wody**

Table 6. The setting time of binders and the water demand

Oznaczenie spoiwa	Właściwa ilość wody [% mas.]	Czas wiązania [godziny – minuty]	
		początek	koniec
I	26,6	3 – 05	4 – 15
II	42,0	5 – 12	6 – 12
III	26,5	5 – 11	5 – 53
IV	32,0	6 – 01	7 – 13
V	45,0	7 - 28	13 - 62
VI	37,8	5 - 40	5 – 63
I Zn	30,3	5 - 37	9 – 51
II Zn	45,6	14 - 11	23 – 51
III Zn	29,8	0 - 17	0 – 29
VI Zn	37,8	0 - 15	0 – 28

Zaprawy na spoiwach mieszanych zawierające dodatki mineralne mają niższą wytrzymałość na ściskanie w początkowym okresie twardnienia (po 7

dniach) w porównaniu do zaprawy z cementem portlandzkim (tabela 7). Jednak w dłuższych terminach badań (np. 180 dni) wytrzymałość na ściskanie zapraw niewiele się różni. W całym badanym okresie najniższą wytrzymałością charakteryzuje się spoiwo IV (CEM I+85% żuźla wielkopieczowego).

Wprowadzenie do składu zapraw soli  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (tabela 6) wydłuża czas wiązania spoiwa I i II, natomiast obserwowane jest znaczne skrócenie czasu wiązania dla spoiw III i VI (spoiwa zawierały typowe dodatki pucolanowe: popiół lotny i pył krzemionkowy).

**Tabela 7. Wytrzymałość zapraw na ściskanie**

Table 7. Compressive strength of mortar

Oznaczenie spoiwa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie:					
	7 dni	28 dni	90 dni	180 dni	360 dni	720 dni
I	34,0	45,6	50,4	53,7	56,8	77,5
II	31,8	42,9	56,0	57,2	58,8	75,4
III	18,5	33,3	44,0	50,9	52,7	72,7
IV	9,5	23,9	40,2	45,0	49,2	53,1
V	31,4	40,7	46,1	44,2	50,0	67,7
VI	28,4	48,4	55,0	57,3	59,5	79,1
I Zn	46,4	54,9	55,0	58,0	63,9	78,1
II Zn	26,0	46,8	58,6	59,3	57,6	64,1
III Zn	0,2	4,5	39,9	50,7	59,2	68,8
VI Zn	1,4	4,2	47,7	54,4	51,9	63,4

Dodatek jonów  $Zn^{2+}$  w postaci azotanu cynku, obniża znacznie poziom wytrzymałości początkowych spoiw z dodatkami mineralnymi (tabela 7). Zaprawy IVZn i VZn uległy nawet rozpadowi, stąd nie ma wyników badań związanych z tymi spoiwami w tabelach 6 i 7. W przypadku dodatku tej soli do zaprawy na CEM I (spoiwo I) następuje przyrost wytrzymałości początkowych zapraw, a z czasem uzyskane wartości są porównywalne do tych uzyskanych dla spoiwa I bez dodatku jonów cynku.

Analiza czasów wiązania oraz wytrzymałości spoiw, które uległy destrukcji potwierdzona została badaniem ilości wydzielającego się ciepła w procesie hydratacji. Wyniki tej analizy w porównaniu z ilością wydzielającego się ciepła dla zaczynu na spoiwie z cementu portlandzkiego (I i IZn) zaprezentowano w tabeli 8. Obniżenie ilości wydzielanego w procesie hydratacji ciepła skutkowało zaburzeniami w procesie twardnienia zapraw na analizowanych spoiwach, a co za tym idzie obniżeniem wytrzymałości początkowych zapraw (dotyczy to szczególnie spoiwa IV) i wydłużeniem ich czasów

wiązania (dotyczy szczególnie spoiwa V). Taka reakcja synergiczna powodowała rozpad próbek.

**Tabela 8. Ilość wydzielonego ciepła podczas hydratacji zaczynów bez i z dodatkiem cynku**

Table 8. Heat generated during hydration of binders with and without the addition of zinc

Oznaczenie zaczynu	Ilość wydzielonego ciepła [J/g] po czasie:			
	12 h	24 h	48 h	72 h
I	75	170	242	275
I Zn	49	108	201	251
IV	19	40	68	85
IV Zn	21	23	24	25
V	25	56	94	125
V Zn	16	17	20	25

## 5. Podsumowanie

Rosnący udział paliw i surowców odpadowych w produkcji cementu oraz kompozytów mineralnych wiąże się z wprowadzeniem coraz większych ilości metali ciężkich do ich składu. Taka praktyka może zmieniać charakterystykę fizyko-mechaniczną kompozytów mineralnych, stąd istotna jest wiedza na temat wpływu poszczególnych metali ciężkich na właściwości takich materiałów.

Cynk wprowadzony do składu 6 różnych spoiw mineralnych zakłóca przebieg hydratacji kompozytów wytworzonych na ich bazie. W obecności cynku należy spodziewać się znacznego skrócenia czasu wiązania zapraw na cemencie portlandzkim z dodatkami pucolanowymi (popiół lotny krzemionkowy i pył krzemionkowy) oraz wydłużenia czasu wiązania zapraw z dodatkiem popiołu lotnego z fluidalnego spalania paliw.

Cynk prowadzi także do destrukcji matryc zawierających powyżej 50% granulowanego żużla wielkopiecowego.

Postęp hydratacji w obecności jonów cynku jest zaburzany ze względu na tworzenie się nowych produktów hydratacji, prowadzących do otaczania ziaren spoiwa trudno rozpuszczalnymi związkami cynku.

## Literatura

- [1] Air emissions and alternative fuels in the European cement industry. Rapport of CEMBUREAU, 2005.

- [2] Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P.: Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, vol. 29, 2009, s. 390–403.
- [3] Deja J.: Immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkali-activated slag binders. *CCR*, vol. 32, 2002, s. 1971-1979.
- [4] Giergiczny Z.: Wykorzystanie odpadów przemysłowych w technologii produkcji cementu. *Zeszyty Naukowe WSP w Opolu*, nr 16, 1993, s. 13-22.
- [5] Guidelines on co-processing Waste Materials in Cement Production The GTZ-Holcim Public Private Partnership, 2006.
- [6] Kalarus D.: Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości pierwiastków śladowych. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007.
- [7] Kalarus D.: Oznaczenie zawartości i wymywalności metali ciężkich w cementach krajowych. Raport końcowy pracy nr umowy 852/06/01/1319. Kraków 2007.
- [8] Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Wyd. Polski Cement. Wydanie I 2010.
- [9] Lepucki M.: *Przemysł cementowy – współspalanie komunalnych osadów ściekowych*. Studia i monografie, z. 271 pt. „Zrównoważony rozwój w gospodarce osadami ściekowymi”. Politechnika Opolska 2010.
- [10] Materiały udostępnione przez Górażdże Cement S.A. 2010.
- [11] Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Sarna M.: Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy*, vol. 74, 2003, s. 101–111.
- [12] Moulin I., Rose J., Stone W., Bottero J-Y., Mosnier F., Haehnel C.: Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases. *Proc. of the Inter. Conf. “Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection” – Waste Materials in Construction*. Harrogate, 2000, s. 269-280.
- [13] Opoczky L., Gavel V.: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 74S, 2004, s.129–136.
- [14] Park Ch.K.: Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 429-435.
- [15] PN-EN 196-1:1996 Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości.
- [16] PN-EN 196-3:1996 Metody badania cementu. Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
- [17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów. (Dz. U. Nr 168/2004, poz. 1762 z późn. zmian.).
- [18] Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., Härdtl R.: High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cement and Concrete Research*, vol. 29 1999, s. 1949–1957

## EVALUATION OF THE ROLE OF ZINC IN PRODUCTION OF MINERAL COMPOSITES

### Summary

In last twenty years, Polish cement industry underwent a thorough transformation, modernizing its installations with the use of the best technical solutions available. In consequence, among others, utilisation of waste raw materials in production of Portland clinker and cement became possible.

Currently, alternative fuels (composed of parts of combustible industrial and municipal waste) are used on a large scale, as partial substitutes for natural fuels, and waste from other industrial branches being an alternative for raw materials extracted in natural environment. Moreover, cement plants significantly limit production and use of Portland clinker (the most expensive cement component) by introducing the so-called mineral additives as main components to the composition of cement. Among most frequently used mineral additives, industrial products: fly silica ash, granular blast-furnace slag, or silica dust may be found.

Waste products of power industry and metallurgy are also a precious component of concrete. They enable to modify its properties so as to the composite may meet the higher and higher requirements in applications such as, for instance, transport and underground infrastructures, civil engineering and mining works, facilities for environmental protection.

This paper examines the impact of increasing share of fuels and waste materials (which content heavy metals) in cement production on the physico-mechanical characteristics of composite mineral. It has been presented own research on the role of zinc in the development of the properties of matrices. The influence of heavy metal on setting time, compressive strength and changes in the kinetics of hydration heat generation were analysed also.

**Keywords:** waste management, concrete, binder, heavy metals.

DOI: 10.7862/rb.2013.52

*Przesłano do redakcji w sierpniu 2013 r.*

*Przyjęto do druku we wrześniu 2013 r.*