

Badania podstawowe związane z produkcją cementu z popiołu ze spalania miejskich odpadów stałych

Część I. Charakterystyka popiołów i cementów specjalnych

Basic research on making cement from incinerated ash of municipal solid waste

Part I. Characteristics of ashes and special cements

1. Wprowadzenie

Usuwanie popiołu ze spalania miejskich odpadów stałych jest obecnie trudnym problemem w Japonii. Stosowanie składowisk osiągnęło już swoje granice i czasami stwarza poważne problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska. Stosowanie tych popiołów jako surowców do wytwarzania cementu mogłoby stać się jednym z możliwych rozwiązań. Jednak popioły ze spalania odpadów miejskich zawierają znaczne ilości chloru i różne inne domieszkowe składniki (1-8) co stwarza dużo różnych problemów w wytwarzaniu i stosowaniu cementu.

Wykorzystując popiół ze spalania odpadów miejskich zostaliśmy włączeni w opracowanie produkcji cementów należących do grupy nazwanej ekocementami (9-15). Niniejszy artykuł, który stanowi część programu badawczego związanego z ekocementami dotyczy tych cementów, które zostały wytworzone z faz zawierających chlor lub z hauynu* jako główne składniki klinkieru.

2. Skład chemiczny popiołów ze spalania odpadów

W Japonii stosuje się głównie dwa rodzaje spalarni do spalania odpadów miejskich. W jednych jest wykorzystany rusztowy piec do ciągłego spalania odpadów. Drugi typ jest wyposażony w piec ze złożem fluidalnym, w którym następuje spalanie odpadów, także w sposób ciągły. Ogólnie piece rusztowe mają większą wydajność niż spalarnie wykorzystujące złożo fluidalne.

W obu rodzajach spalarni powstają dwa rodzaje popiołów: denne i lotne. Popioły denne gromadzone są pod rusztem w piecach

1. Introduction

Disposal of incinerated ash of municipal solid waste is nowadays a difficult problem in Japan. Disposal by landfill is reaching its limit and occasionally gives rise to serious environmental pollution. Use of incinerated ash as raw material for cement making would be helpful in this respect. However, the incinerated ash usually contains a large quantity of chlorine and a variety of other minor components (1-8), which bring about many difficult problems in both cement making and use.

By making use of the incinerated ash we have been engaged in the development of cements under the name of "ecocements" (9-15). The present paper, which forms a part of research works on ecocements, is concerned with those cements that are made up of chlorine-bearing minerals or hauynite as main clinker constituents.

2. Chemical composition of incinerated ash

In Japan two types of incinerators are generally used for burning urban refuse. One is a stoker incinerator that continuously burns refuse on the moving grate. The other is a fluidized bed incinerator that continuously burns refuse in the fluidized bed. In general, the stoker incinerator is larger in the capacity of burning refuse than the fluidized bed incinerator.

Both types of incinerators produce two kinds of ashes, bottom and fly ash. Bottom ash is collected under the grate in the stoker incinerator and separated from the sand with a sieve in the fluidized bed incinerator. Fly ash is collected from exhaust gas.

In the present investigation three kinds of ashes were used as starting raw material for cement making: fly ash from the fluid-

* Mineral z grupy sodalitu o wzorze: $(\text{Na}, \text{Ca})_{8-4} [\text{Al}, \text{SiO}_4]_6 [\text{SO}_4]_{2-1}$

Tablica 1 / Table 1

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO 58 DOBOWYCH PRÓBEK POPIOŁÓW FA-FBI, % MAS.

DAILY CHEMICAL COMPOSITION CHANGE OF FA-FBI, MASS, %, 58 SAMPLES

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	HM	SM	IM	AI
AV	16.8	17.2	3.6	33.4	2.3	1.8	2.8	2.1	1.2	1.4	8.4	0.91	0.82	4.83	1.01
SD	2.8	3.8	0.4	3.9	0.4	0.2	0.5	0.3	0.1	0.2	0.9	0.19	0.14	1.46	0.19
MX	23.9	32.4	4.5	40.3	3.1	2.2	4.7	3.0	1.5	1.8	10.3	1.23	1.11	10.8	1.32
MN	12.4	10.8	3.0	27.3	1.7	1.4	2.0	1.5	1.0	1.1	6.6	0.54	0.43	2.58	0.47
CV	16.6	22.0	10.4	11.8	15.0	11.4	19.4	15.9	7.9	13.7	11.1	20.7	17.3	30.3	19.1

AV: średnia, SD: odchyłka standardowa, MX: maksimum, MN: minimum, CV: współczynnik zmienności, HM: moduł hydrauliczny, SM: moduł krzemionkowy, IM: moduł glinowy, AI: wskaźnik aktywności.

AV: average, SD: standard deviation, MX: maximum, MN: minimum, CV: variation coefficient, HM: hydraulic modulus $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, SM: silica modulus $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, IM: iron modulus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, AI: activity index $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

rusztowych, natomiast w piecach ze złożem są oddzielane od piasku za pomocą odsiewania. Popiół lotny jest wytrącany z gazów odlotowych.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano trzy rodzaje popiołów lotnych jako surowców do wytwarzania cementu: popiół lotny ze spalarni, w której stosowano złożę fluidalne (nazwany FA-FBI), popiół lotny i denny z pieca rusztowego (nazwane odpowiednio FA-SI i BA-SI).

W tablicy 1 podano przykładowo zmiany składu chemicznego FA-FBI z jednej spalarni. Moduł hydrauliczny wykazuje znaczne wahania, ponieważ do neutralizacji gazów dodaje się $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaCO_3 , których dodatek zmienia się w szerokim przedziale, zależnie od zawartości HCl, SO_x i innych kwaśnych składników w gazach odlotowych. Składniki gazów i ich zawartość zmienia się zależnie od warunków eksploatacyjnych pieca. Al_2O_3 i moduł glinowy ulegają także analogicznym dużym zmianom, ponieważ dwa rodzaje odpadów o różnej zawartości niepalnych składników są spalane w tej samej spalarni.

W tablicy 2 podano zmiany składu chemicznego FA-FBI z 15 spalarni. Zmiany pomiędzy zakładami są znacznie większe niż dzienne zmiany w jednej spalarni. Jest to spowodowane zmianami zawartości części niepalnych w odpadach, jak również dużymi zmianami obróbki gazów odlotowych w poszczególnych spalarniach. Różnice w instalacjach mogą także być jedną z przyczyn tych wahań.

Tablica 2 / Table 2

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO POPIOŁÓW FA-FBI Z 15 SPALARNI, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION CHANGE OF FA-FBI FROM 15 PLANTS, MASS, %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	HM	SM	IM	AI
AV	23.2	15.4	4.9	26.2	3.1	2.8	4.3	2.6	1.3	2.1	8.1	0.73	1.18	4.01	1.53
SD	5.2	3.6	2.1	7.3	0.6	1.2	1.1	0.6	0.3	0.6	2.7	0.63	0.23	2.48	0.26
MX	29.5	20.8	7.8	43.0	4.2	6.4	7.0	4.1	2.2	3.0	16.8	2.98	1.54	12.4	2.04
MN	8.7	5.3	0.4	17.4	2.0	1.8	2.6	1.9	0.8	0.7	5.2	0.31	0.76	2.04	0.94
CV	22.3	23.6	42.1	28.1	19.0	42.7	24.5	24.9	25.7	28.4	33.4	86.3	19.6	61.9	16.9

ized bed incinerator (named FA-FBI), bottom and fly ash from the stoker incinerator (named BA-SI and FA-SI, respectively).

Table 1 gives an example of the daily chemical composition change for FA-FBI from one plant. The HM varies to a considerable extent because of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or CaCO_3 added in the gas treatment system for neutralization, which widely changes in amount according to the concentration of HCl, SO_x and other acid gas components in the exhaust gas. The gas components and their concentration change depending on the operating conditions of the incinerator. Al_2O_3 and IM undergo

a relatively large change because two kinds of refuse, different in incombustibles content, are processed daily in this plant.

Table 2 shows the chemical composition change for FA-FBI from 15 plants. The local variation is definitely larger than the daily variation in one plant. This is because incombustibles content in refuse as well as the treatment of exhaust gas changes widely from plant to plant. Diverse installations may also be one of the causes of this variation.

Tables 3 and 4 show, respectively, the local chemical composition change for BA-SI and FA-SI. The volatile components vary in content to a considerable degree, which arises from the difference in burning temperatures. Burning at high temperatures brings about the concentration of volatile components in FA-SI. Addition of sewage sludge increases P_2O_5 content in ashes. The wide change of Fe_2O_3 content and IM is related to the extent of incombustibles separation in refuse.

3. Cement making from incinerated ash

Using those incinerated ashes four types of cements were produced and examined. Type I cement consists mainly of alinite and calcium chloroaluminate ($\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaCl}_2$). In Type II cement alinite is replaced by alite. Type III cement is composed mainly of belite and hauynite ($\text{C}_3\text{A}_3\cdot\text{CaSO}_4$). Type IV cement is practically the same as ordinary portland cement in mineral composition.

Tables 5 to 8 show the raw mix composition for each type of cement clinker. Besides the incinerated ashes, chemical reagents were used for preparing the raw mixes. Table 9 shows the chemical moduli of the ashes and the produced clinkers.

W tablicach 3 i 4 podano, odpowiednio, zmiany składu chemicznego BA-SI i FA-SI, z różnych spalarni. Zawartość składników lotnych ulega dużym zmianom, co jest spowodowane różnicami w temperaturze spalania. Spalanie w wysokich temperaturach decyduje o zawartości składników lotnych FA-SI. Dodatek ścieków zwiększa zawartość P₂O₅ w popiołach. Duże zmiany Fe₂O₃ i modułu glinowego są związane ze stopniem oddzielenia części stałych w opadach.

3. Wytwarzanie cementu z popiołu ze spalarni odpadów

Przy wykorzystaniu tych popiołów ze spalarni wytworzono i zbadano cztery rodzaje cementów. Pierwszy rodzaj cementu składa się głównie z alinitu i chloro-glinianu wapniowego (C₁₁A₇·CaCl₂). W drugim rodzaju cementu alinit został zastąpiony przez alit. Trzeci rodzaj cementu składa się głównie z belitu i hojinitu (C₃A₃·CaSO₄). Typ czwarty ma skład mineralny praktycznie taki sam jak klasyczny cement portlandzki.

W tablicach 5-8 podano skład chemiczny mieszaniny surowcowej dla każdego rodzaju klinkieru cementowego. Oprócz popiołów ze spalarni wykorzystano odczynniki chemiczne do sporządzenia mieszanin surowcowych. W tablicy 9 zestawiono moduły popiołów i uzyskanych klinkierów.

Tablica 5 / Table 5

SKŁADNIKI MIESZANINY SUROWCOWEJ I SKŁAD MINERALNY KLINKIERU I, % MAS.

RAW MIX COMPONENTS AND CLINKER MINERAL COMPOSITION FOR TYPE I CLINKER, MASS, %

Popiół Ash	Składniki mieszaniny surowcowej/Raw mix components								Klinkier/Clinker			
	Ash	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaSO ₄	Alinit Alinite	C ₂ S	C ₄ AF	C ₁₁ A ₇ CaCl ₂
FA-FBI	52.9	45.5	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	0.0	50.4	19.4	7.6	17.1
BA-SI	38.2	56.4	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4	0.0	50.0	27.0	7.2	12.2
FA-SI	59.7	30.8	0.0	0.0	0.0	9.5	0.0	0.0	50.1	21.0	4.1	15.9

Tablica 6 / Table 6

SKŁADNIKI MIESZANINY SUROWCOWEJ I SKŁAD MINERALNY KLINKIERU RODZAJU II, % MAS.

RAW MIX COMPONENTS AND CLINKER MINERAL COMPOSITION FOR TYPE II CLINKER, MASS, %

Popiół Ash	Składniki mieszaniny surowcowej/Raw mix components								Klinkier/Clinker			
	Popiół Ash	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaSO ₄	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₁₁ A ₇ CaCl ₂
FA-FBI	49.2	40.5	3.2	0.0	0.3	6.8	0.0	0.0	50.0	12.6	10.0	22.0
BA-SI	34.2	61.0	0.0	2.5	0.0	0.0	2.2	0.0	50.0	15.3	10.0	20.4
FA-SI	55.7	31.8	0.0	0.1	0.0	12.4	0.0	0.0	50.0	14.0	7.8	18.0

Tablica 3 / Table 3

ZMIANY SKŁADU POPIOŁÓW BA-SI Z 15 SPALARNI, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION CHANGE OF BA-SI FROM 45 PLANTS, MASS, %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	H.M.	S.M.	I.M.	A.I.
AV	36.6	16.8	6.5	18.2	3.1	1.2	3.5	1.8	1.5	2.3	1.5	0.31	1.59	3.00	2.21
SD	6.1	2.8	2.8	2.6	0.5	1.2	1.3	0.4	0.3	0.7	1.3	0.07	0.28	1.24	0.39
MX	47.5	29.3	17.6	23.1	4.3	4.9	5.3	3.0	2.3	4.4	5.9	0.51	2.18	6.34	3.08
MN	23.3	12.7	3.5	12.0	2.0	0.1	0.3	1.0	0.9	1.1	0.1	0.18	1.07	0.79	1.44
CV	16.5	16.9	42.7	14.1	16.8	102	38.5	22.1	21.9	31.6	85.6	23.7	17.5	41.4	17.6

Tablica 4 / Table 4

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO POPIOŁÓW Z 44 SPALARNI, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION CHANGE OF FA-SI FROM 44 PLANTS, MASS, %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	H.M.	S.M.	I.M.	A.I.
AV	18.1	10.4	2.6	26.2	3.0	4.0	5.8	4.8	1.4	1.6	13.5	1.29	1.48	5.48	1.81
SD	7.0	4.1	2.4	11.0	0.9	1.7	4.8	2.3	0.5	1.2	6.2	1.72	0.41	2.58	0.48
MX	34.6	17.5	11.7	59.6	5.4	8.2	31.9	9.5	2.8	7.4	26.0	10.0	3.42	16.0	3.96
MN	3.4	2.1	0.4	8.7	1.1	0.4	2.5	1.0	0.4	0.3	0.3	0.24	0.76	1.33	1.15
CV	38.4	39.7	91.6	41.7	29.5	42.7	83.0	48.3	38.0	73.2	45.9	133	27.3	47.1	26.7

The amount of ashes to be contained in raw mix increases with increasing HM of ashes, or in the order of BA-SI, FA-FBI and FA-SI. The ash content in raw mix is highest for Type I and lowest for Type IV.

4. Clinkering reaction

Fig. 1 illustrates the process of clinker mineral formation during heating. The most suitable burning temperature ranges between 1250 and 1300°C for Type I, between 1330 and 1380°C for Type II

and between 1300 and 1350°C for Type III clinkers. Below those temperature ranges the clinkering reaction was incomplete. At higher temperatures clinkers melted and calcium chloroaluminate was decomposed with evaporation of Cl.

During burning chlorine reacts primarily with alkalis in raw mix to form volatile alkaline metal chlorides and thus can be excluded from the clinker system. The chlorine content remaining in clinker depends on the alkalis content in raw mix. Hence it is most essential to regulate the molar ratio of alkaline metals to chlorine in raw mix (R/Cl). R/Cl in raw mix must be less than 1.0

Udział popiołów w mieszaninach surowcowych wzrasta ze wzrostem modułu hydraulicznego popiołów, a więc w kolejności BA-SI, FA-FBI i FA-SI. Udział popiołu w mieszaninie surowcowej jest najwyższy w rodzaju I, a najniższy w rodzaju IV.

Tablica 7 / Table 7

SKŁADNIKI MIESZANINY SUROWCOWEJ I SKŁAD MINERALNY KLINKIERU RODZAJU III, % MAS.
RAW MIX COMPONENTS AND CLINKER MINERAL COMPOSITION FOR TYPE III CLINKER, MASS, %

Popiół Ash	Składniki mieszaniny surowcowej/Raw mix components								Klinkier/Clinker			
	Popiół Ash	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaSO ₄	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₄ A ₃ S
FA-FBI	48.6	31.2	10.7	0.0	0.0	9.5	0.0	9.1	0.0	55.0	7.1	25.8
BA-SI	36.1	53.5	6.9	3.0	0.0	0.0	0.4	9.7	0.0	55.0	8.8	25.0
FA-SI	48.6	29.3	7.5	1.8	0.0	12.8	0.0	6.9	0.0	55.0	5.8	25.0

4. Reakcja klinkieryzacji

Na rysunku 1 pokazano przebieg zmian składu fazowego klinkieru podczas ogrzewania. Najkorzystniejsze zakresy temperatur klinkieryzacji były od 1250 do 1300°C w przypadku rodzaju I, od 1330 do 1380°C w przypadku rodzaju II, a pomiędzy 1300 do 1350°C dla rodzaju III. W wyższych temperaturach klinkier ulegał stopieniu, a chloroglinian wapniowy ulegał rozkładowi z wydzielaniem Cl.

Tablica 8 / Table 8

SKŁADNIKI MIESZANINY SUROWCOWEJ I SKŁAD MINERALNY KLINKIERU RODZAJU IV, % MAS.
RAW MIX COMPONENTS AND CLINKER MINERAL COMPOSITION FOR TYPE IV CLINKER, MASS, %

Popiół Ash	Składniki mieszaniny surowcowej/Raw mix components								Klinkier/Clinker			
	Popiół Ash	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaSO ₄	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
FA-FBI	31.7	53.4	6.8	0.0	1.8	6.3	0.0	0.0	50.0	17.1	14.0	15.0
BA-SI	34.4	64.3	0.1	0.0	0.8	0.0	0.4	0.0	50.0	16.4	14.0	15.0
FA-SI	46.2	38.9	1.4	0.0	1.4	12.1	0.0	0.0	50.0	12.2	14.0	15.0

Tablica 9 / Table 9

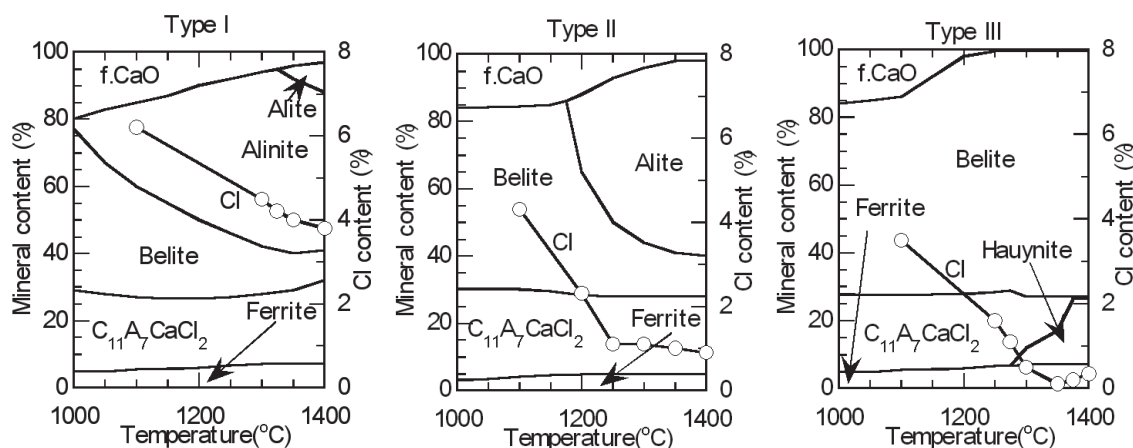
MODUŁY POPIOŁÓW I KLINKIERÓW
CHEMICAL MODULI OF ASHES AND CLINKERS

Popiół lub klinkier Ash & Clinker	FA-FBI				BA-SI				FA-SI			
	H.M.	S.M.	I.M.	A.I.	H.M.	S.M.	I.M.	A.I.	H.M.	S.M.	I.M.	A.I.
Popiół Ash	0.73	1.18	4.01	1.53	0.31	1.59	3.00	2.21	1.29	1.48	5.48	1.81
Rodzaj I Type I	1.71	1.14	3.15	1.50	1.78	1.57	2.58	2.18	1.77	1.40	4.05	1.74
Rodzaj II Type II	1.77	1.08	3.95	1.35	1.79	1.20	3.71	1.52	1.86	1.38	4.12	1.71
Rodzaj III Type III	1.30	1.85	4.72	2.24	1.29	1.76	3.86	2.21	1.31	1.99	5.52	2.35
Rodzaj IV Type IV	1.97	1.45	1.87	2.23	1.97	1.43	1.87	2.19	1.98	1.32	1.87	2.03

W trakcie prażenia chlor reaguje najpierw z alkalicznymi w mieszaninie surowcowej tworząc lotne chlorki metali alkalicznych i może być usunięty z układu klinkierowego. Zawartość chloru pozostałego w klinkierze zależy od zawartości alkaliów w mieszaninie surowcowej. Z tego względu

zasadnicze znaczenie ma kontrola stosunku molowego metali alkalicznych do chloru w mieszaninie surowcowej (R/Cl). R/Cl

for Type I and II clinkers containing Cl-bearing minerals while it should be larger than 1.0 for Type III and IV clinkers free from Cl.



Rys. 1. Schemat procesu klinkieryzacji

Fig.1. Schematic diagrams of clinkering reactions

The presence of chlorine encourages clinker mineral formation at low temperatures.

5. Cement properties

Raw mixes for Type I, II and III clinkers were made using FA-FBI and burned in the rotary kiln with diameter of 1.5 m and length of 30 m.

Tablica 10 / Table 10

SKŁAD CHEMICZNY KLINKIERÓW, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITIONS OF CLINKERS, MASS, %

Klinkier Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	HM	SM	IM	Al
Rodzaj I Type I	23.4	14.2	2.6	62.4	3.1	-	0.0	0.0	2.6	1.55	1.39	5.46	1.65
Rodzaj II Type II	17.8	11.8	2.5	62.1	1.9	0.6	0.0	0.0	1.0	1.93	1.24	4.68	1.51
Rodzaj III Type III	19.5	13.6	3.3	54.4	1.6	3.3	0.8	0.1	0.0	1.49	1.15	4.07	1.43

Tablica 11 / Table 11

DODATEK ANHYDRYTU I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA CEMENTU

ANHYDRITE ADDITION AND BLAINE'S SURFACE OF CEMENT

Klinkier Clinker	Anhydryt, % mas. Anhydrite, mass, %	Powierzchnia Blaine'a Blaine's specific Surface, cm ² /g
Rodzaj I Type I	19.0	4000
Rodzaj II Type II	15.8	4300
Rodzaj III Type III	6.0	4200

Tablica 12 / Table 12

CZAS WIĄZANIA I ROZPŁYW

SETTING AND FLOW

Cement	Czas wiązania, min Setting time, min		Rozpływ, mm Flow, mm
	Początek Initial	Koniec Final	
Rodzaj I Type I	37	70	-
Rodzaj II Type II	27	55	180
Rodzaj III Type III	145	270	210
OPC	130	205	-

powinien w mieszaninie surowcowej być mniejszy od 1,0 w przypadku klinkierów rodzaju I i II, które zawierają fazy wnoszące chlor, natomiast powinien być większy od 1,0 dla klinkierów rodzajów III i IV, wolnych od chloru. Obecność chloru ułatwia powstawanie faz klinkierowych w niskich temperaturach.

5. Właściwości cementów

Mieszanki surowcowe klinkierów rodzaju I, II, i III zostały przygotowane z popiołu FA-FBI i wyprażone w piecu obrotowym o średnicy 1,5 m i długości 30 m. Nadawa do pieca wynosiła 1,5 t/h. W tablicy 10 podano skład chemiczny klinkierów.

The kiln feed was 1.5 t/h. Table 10 gives the chemical compositions of the clinkers.

The clinkers were ground to given Blaine's specific surface by an OK mill with addition of anhydrite (CaSO₄). The amount of anhydrite was determined so as to give suitable hydraulic properties of cements. Table 11 shows the amount of anhydrite and the Blaine's specific surface.

As compared with ordinary portland cement, Type I and II cements were of rapid-hardening type with short setting time (Table 12). Type III cement was much slower in setting and inferior in strength development (Fig. 2). Type I, II and III cements showed practically the same workability as ordinary portland cement. Though designed as rapid hardening type cement, Type III cement failed to meet this requirement.

6. Conclusions

Incinerated ash of municipal solid waste varies widely in chemical composition depending on the type of incinerators, operating conditions and incombustibles content in refuse. Three kinds of cements have been produced by making use of incinerated ashes. The amount of ashes that can be assimilated in product clinker decreases with increasing HM of target cements.

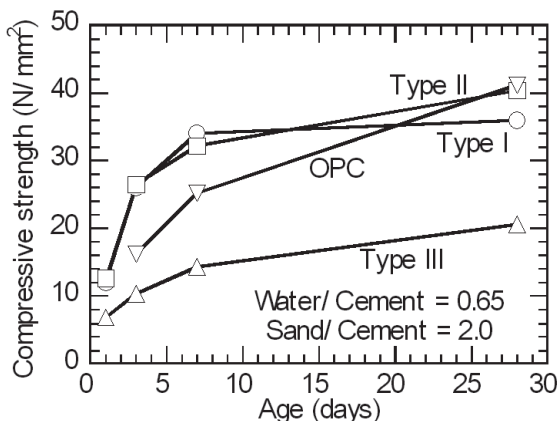
Chlorine-bearing cements consisting of alinite or alite besides calcium chloroaluminate as main clinker constituents have shown rapid-hardening properties. Belite-hauynite type cement free from Cl was slow in setting and poor in strength development. Considering difficulty in controlling Cl concentration in clinker, rusting of reinforcing steel by Cl and SO₃ in concrete and addition of a large amount of anhydrite for setting regulation, those types of cements are considered unsuitable for utilizing the ash as main raw material. Despite its high HM and necessity of excluding chlorine from raw mix production of portland type cement is most promising and will be described in details in the next part of the series.

Literatura / References

1. R. E. Cimet: Daily Variations in Composition of Extractable Organic Compounds in Fly Ash from Municipal Waste Incineration, Intern. Environ. Anal. Chem., 17, 257-266 (1984).
2. G. Pfang-Stotz and J. Schneider: Comparative Studies of Waste Incineration Bottom Ashes from Various Grate and Firing Systems, Conducted with Respect to Mineralogical and Geometrical Method of Examination, Waste Management and Research, 13, 273-292 (1995).
3. N. Alba, S. Gasso, T. Lacorte and J. M. Baldasano: Characterization of Municipal Solid Incineration Residues from Facilities with Different Air Pollution, J. Air and Waste Manage. Assoc., 47, 1170-1179 (1997).
4. U. Richers, and L. Birnbaum: Detailed Investigations of Filter Ashes from

Klinkiery zostały zmielone do założonej powierzchni właściwej według Blaine'a w młynie OK (młyn pionowy) z dodatkiem anhydrytu. Dodatek anhydrytu był tak dobrany aby zapewnić odpowiednie właściwości hydrauliczne cementów. W tabelicy 11 zamieszczono zawartość anhydrytu i powierzchnie właściwe cementów.

W porównaniu z klasycznymi cementami portlandzkimi cementy rodzaju I i II były cementami szybkotwardniejącymi, o krótkim czasie wiązania (tablica 12). Rodzaj III był cementem o znacznie wolniejszym wiązaniu i wolniejszym przyroście wytrzymałości (rysunek 2). Cementy rodzaju I, II, i III wykazywały praktycznie taką samą urabialność jak klasyczne cementy portlandzkie. Należały więc one do cementów szybkotwardniejących, podczas gdy cement III nie spełniał tych wymagań.



Rys. 2. Przyrost wytrzymałości zapraw

Fig. 2. Strength development of mortars

6. Wnioski

Popioły ze spalania stałych odpadów miejskich różnią się znacznie składem chemicznym w zależności od zastosowanej technologii spalania, warunków eksploatacyjnych i zawartości części niepalnych w odpadzie. Przy wykorzystaniu tych popiołów wytworzono trzy rodzaje cementów. Ilości popiołów, które mogą być wykorzystane w wytwarzanych cementach maleją z rosnącym modulem hydraulicznym projektowanych cementów.

Cementy posiadające chlor, a więc o zawartości alinitu lub alitu oprócz chloroglinianu wapniowego jako głównych składników klinkieru wykazują właściwości szybkotwardniejących. Belitowo-hojinitowe cementy wolne od chloru miały wolne wiązanie i słabszy przyrost wytrzymałości. Biorąc pod uwagę trudności we wpływniu na zawartość Cl w klinkierze, możliwość korozji stali w betonie pod działaniem Cl i SO₃ i duży dodatek anhydrytu dla regulacji czasu wiązania, trzeba ocenić, że w tych rodzajach cementów nie może być stosowany popiół jako główny surowiec. Pomimo dużego modułu hydraulicznego i konieczności wyeliminowania chloru z mieszaniny surowcowej cementy portlandzkie są najbardziej obiecującym kierunkiem wykorzystania popiołów i ich wytwarzanie zostanie szczegółowo opisane w dalszej części artykułów z tej serii.

Municipal Solid Incineration, Waste Management and Research, 16 [2], 190-194 (1998).

5. S. S. Thipse, M. Schoennitze, and E. L. Dreizin: Morphology and Composition of the Fly Ash Particles Produced in Incineration of Municipal Solid Waste, Fuel Processing Tech., 75, 175-184 (2002).

6. M. Li, J. Xiang, S. Hu, L. Shi, S. Su, P. Sheng and X. Sun: Characterization of Solid Residues from Municipal Solid Waste Incinerator, Fuel, 83, 1397-1405 (2004).

7. F. Chang, and M. Wey: Comparison of the Characteristics of Bottom and Fly Ash Generated from Various Incineration Processes, Journal of Hazardous materials, B138, 594-603 (2006).

8. M. Koshikawa and A. Isogai: Analysis of Incinerated Ash of Paper Sludge: Comparison with Incinerated Ash of Municipal Waste, J. Material Cycles Waste Management, 6, pp. 64-72 (2004).

9. H. Obana, T. Anzai, and T. Fukunaga: Ecocement Recycled from Urban Garbage and Waste Materials, Proceeding of International Symposium on Environmental Issues of Ceramics, Ceramic Society Japan, Sapporo, Japan, Oct. 19-20, pp. 63-72 (1994).

10. Hiroshi Uchikawa and Hiroshi Obana: Ecocement-frontier of Recycling of Urban Composite Wastes, World Cement, 26, 33-40 (1995).

11. Y. Takuma, Y. Tsuchida and S. Uchida: Characteristics and Hydration of Cement Produced from Ash from Incinerated Urban Garbage, Proceedings of the 10th International Conference on Cement Chemistry, Vol.3, 3ii118, p.8 (1997).

12. T. Nakano, Y. Tsuchida, and S. Uchida: Fundamental Research on Manufacture of Cement from Urban Composite Waste, Proceedings of the 3rd International Conference on Ecomaterials, pp. 114-117, Sept. 10-12, Tsukuba, Japan (1997).

13. T. Shimoda, and S. Yokoyama: Eco-cement: A New Portland Cement to Solve Municipal and Industrial Waste Problems, Proceedings of the International Conference: Creating with Concrete, Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures, Dundee(UK), pp. 17-30 (1999).

14. T. Shimoda, S. Yokoyama, and H. Hirao: Eco-cemento: Un Nuovo Cemento Portland per Risolvere i Problemi di Rifiuti Solidi Urbani ed Industriali Parte I^a - Produzione dell Eco-cemento, Enco Journal (in Italian), 15, 8-12, (2000).

15. T. Tanosaki, H. Fujii, S. Yokoyama, T. Shimoda and H. Obana: <Ecociment> Une Experience au Japon d'un Nouveau Type de Ciment Permettant le Recyclage de Dechets, Dechets Science & Techniques, 23, 25-29 (2001).