

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

## Część II: Portlandzki klinkier cementowy

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

## Part II: Portland type cement clinker

### 1. Wprowadzenie

Cementy, które zawierają sporo chloru, a więc rodzajów I i II opisanych w części 1, mają ograniczone zastosowanie ze względu na korozję stali zbrojeniowej (1). Zdecydowano z tego względu, podjąć badania związane z produkcją klasycznego cementu portlandzkiego (rodzaj IV cementu) z popiołu ze spalania odpadów zawierających dużo Cl.

Skuteczną metodą zmniejszenia zawartości Cl w klinkierze, którą wybrano, było przekształcenie go w lotne chlorki metali alkalicznych w wysokich temperaturach. Stosunek molowy  $\text{Na}_2\text{O}_e/\text{Cl}$  w mieszaninie surowcowej miał z tego względu podstawowe znaczenie w wyznaczaniu pozostałej zawartości chloru lub alkaliów w klinkierze. Wpływ  $\text{Na}_2\text{O}_e/\text{Cl}$  na proces powstawania klinkieru także był badany.

### 2. Część doświadczalna

#### 2.1. Wytwarzanie klinkieru

Sporządzono sześć zestawów surowcowych stosując odczynniki chemiczne. Ich skład chemiczny podano w Tablicy 1. Mieszaniny surowcowe 1 do 4 zostały sporządzone w celu oceny wpływu  $\text{Na}_2\text{O}_e/\text{Cl}$  na ulatnianie się Na, K i Cl, natomiast mieszaniny 5 i 6

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SZEŚCIU MIESZANIN SUROWCOWYCH, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION OF SIX RAW MIXES (MAS.%)

Nr No.	LOI*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	R/Cl
1	36.9	11.6	6.0	1.8	41.8	0.9	0.5	1.01	0.51	0.50	0.64	1.52	1.01
2	36.6	11.6	6.0	1.8	41.9	0.9	0.5	1.01	0.51	0.50	0.64	1.29	1.19
3	36.4	11.6	6.0	1.8	42.0	0.9	0.5	1.01	0.51	0.51	0.64	1.11	1.39
4	36.3	11.7	6.0	1.8	42.1	0.9	0.5	1.01	0.51	0.51	0.64	0.97	1.59
5	33.6	12.8	5.6	3.1	42.5	0.9	0.4	0.01	0.01	0.44	0.62	0.00	-
6	33.1	12.8	5.6	3.1	42.5	0.9	0.4	0.01	0.01	0.44	0.62	0.50	0.00

\*LOI – straty prażenia

### 1. Introduction

Those cements that contain quantities of Cl, e.g. Type I and II cements in part 1, have only limited uses due to rusting of reinforcing steel (1). It was desired, therefore, to produce ordinary Portland cement (Type IV cement) from incinerated ash containing Cl in large quantity.

As an effective means to reduce Cl concentration in clinker it was considered to exclude Cl in the form of volatile alkaline metal chlorides at elevated temperatures. The molar ratio of R (R: Na, K) to Cl in raw mix hence plays an essential role in determining the chlorine or alkalis content remaining in clinker. The effect of R/Cl on clinker formation was also investigated.

### 2. Experimental

#### 2.1. Clinker production

Using chemical reagents six raw mixes were prepared. Their chemical compositions are given in Table 1. Raw mixes 1 to 4 were prepared for evaluating the effect of R/Cl on the vaporization of Na, K and Cl and raw mixes 5 and 6 for evaluating the effect of Cl on the formation of  $\text{C}_3\text{S}$ . The raw mixes were put in the electric furnace at 800°C, heated at 10°C/min to given temperatures and,

w celu oceny wpływu Cl na powstawanie  $C_3S$ . Zestawy surowcowe umieszczono w piecu elektrycznym w temperaturze 800°C i podgrzewano z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury oraz po przetrzymaniu w zadanej temperaturze przez ustalony czas, chłodzono gwałtownie w powietrzu.

Zestawy surowcowe stosowane w zakładzie doświadczalnym zawierały popioły ze stałych odpadów miejskich, wapieni, glinę i żużel z wytopu miedzi. Zostały one wypalone w piecu obrotowym o średnicy 1,5 m i długości 30 m. Jako paliwo stosowano mazut. Nadawa do pieca wynosiła 1,5 t/godz. Obroty pieca wynosiły 100/h. Czas przebywania materiału w piecu wynosił około 1 godziny. Linia była wyposażona w specjalne urządzenie zabezpieczające przed blokadą gazami odlotowymi (2).

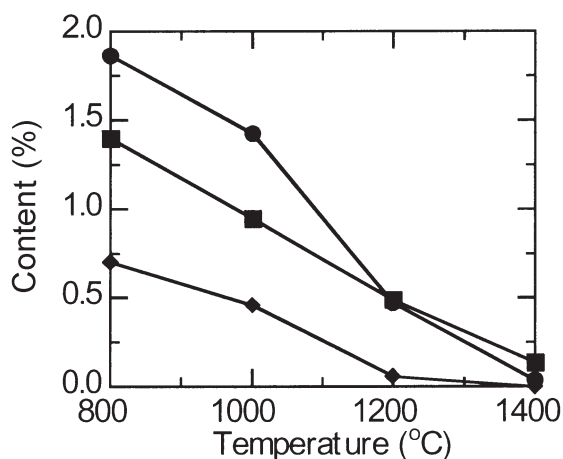
## 2.2. Charakterystyka klinkieru

Skład chemiczny otrzymanych klinkierów oznaczono za pomocą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Wolne CaO oznaczono za pomocą miareczkowania roztworem octanu amonowego w etanolu. Teksturę klinkieru zbadano pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym i odbitym. Zgłady trawiono 1% roztworem  $KNO_3$  w etanolu w celu obserwacji tekstury alitu i belitu i 1% roztworem KOH w wodzie w celu obserwacji substancji wypełniającej. Skład mineralny klinkieru oznaczono za pomocą rentgenografii preparatów proszkowych. Skład chemiczny każdego składnika zbadano za pomocą EPMA.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Sublimacja chloru

Mieszanki surowcowe podgrzewano w piecu elektrycznym z przyrostem temperatury 10°C/min od 800°C do założonej temperatury i przetrzymywano w niej przez 10 minut. Wraz z rosnącą maksymalną temperaturą zawartość takich składników lotnych jak



Rys. 1. Zawartość Cl i R<sub>2</sub>O w klinkierach w zależności od temperatury prażenia. Mieszanka surowcowa podgrzewana od 800°C z szybkością 10°C/min do założonej temperatury prażenia, a następnie wygrzewana 10 min

Fig. 1. Cl and R<sub>2</sub>O content in clinker vs. firing temperatures. Raw mix heated at 10°C/min from 800°C to given maximum firing temperatures, then kept for 10 min. Cl (●), Na<sub>2</sub>O (■), K<sub>2</sub>O (◆). R/Cl=1.2

after holding for fixed periods of time, quenched in air.

Raw mixes for pilot plant use were prepared using ashes of municipal solid waste, limestone, clay and slag from copper smelting. They were burned in the rotary kiln with diameter of 1.5m and length of 30m. Heavy oil was used as fuel. The raw mixes were fed to the kiln at 1.5ton/hour. Kiln rotation speed was 100rph. The residence time was about an hour. A special device was installed in the plant to prevent the system from blocking by exhaust gas (2).

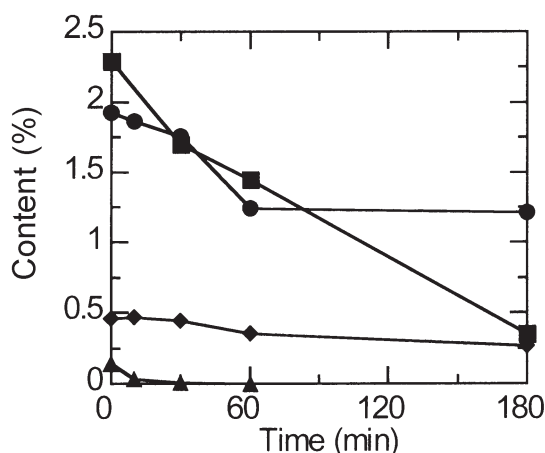
## 2.2. Clinker characterization

The chemical composition of the product clinkers was determined by X-ray fluorescence analysis. F-CaO was titrated with ethanol solution of ammonium acetate. The clinker textures were examined under the optical microscope in both reflected and transmitted light. Polished sections were etched with 1% ethanol solution of  $KNO_3$  for observing alite and belite textures and with 1% water solution of KOH for observing the interstitial phases. The mineral composition of clinker was determined by X-ray powder diffraction method. The chemical composition of each constituent mineral was examined by EPMA.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Evaporation of Cl

The raw mixes were heated in the electric furnace at 10°C/min from 800°C to given temperatures and then held for 10 minutes. With a rise in maximum firing temperature such volatile components as Cl, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O in clinkers decreased in content (Fig.1). At 1400°C Cl was less than 0.1%. K<sub>2</sub>O was less than 0.1% at 1200°C and not detectable at 1400°C. Chlorine content decreased with prolongation of heating (Fig. 2). Thus the Na, K and Cl content remaining in clinker depends on the vapor pressure of alkaline metal chlorides.



Rys. 2. Zawartość Cl w klinkierze w zależności od czasu wygrzewania w maksymalnej temperaturze. Mieszanka surowcowa podgrzewana z szybkością 10°C/min od 800°C do założonej temperatury

Fig. 2. Cl content in clinker vs. retention time at maximum temperatures. Raw mix heated at 10°C/min from 800°C to given maximum temperatures. 800°C (●), 1000°C (■), 1200°C (◆) and 1400°C (▲). R/Cl=1.2

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY KLINKIERÓW, % MAS. MIESZANINY SUROWCOWE 5 I 6 PRAŻONE W 1350°C PRZEZ 20 min

CHEMICAL COMPOSITION OF CLINKERS (MAS.%). RAW MIXES 5 AND 6 FIRED AT 1350°C FOR 20 min

Nr No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	f.CaO*
5	19.5	8.7	4.7	63.7	1.3	0.5	0.02	0.00	0.65	0.01	0.22
6	19.4	8.7	4.7	63.4	1.3	0.5	0.00	0.00	0.65	0.44	0.60

\*CaO – wolne CaO

Cl, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O w klinkierze maleje (rysunek 1). W 1400°C zawartość Cl była mniejsza niż 0,1%. K<sub>2</sub>O było poniżej 0,1% w 1200°C i nie wykrywalne w 1400°C. Zawartość chloru malała z rosnącym czasem wygrzewania. Tak więc zawartość pozostałych w klinkierze Na, K, Cl zależy od ciśnienia pary chlorków metali alkalicznych.

Jak to wynika z rysunku 3 ilości alkaliów i chloru ulegające sublimacji podczas ogrzewania zgadzają się molowo co wykazuje, że reagują one ze sobą z utworzeniem chlorków alkaliów. Ze wszystkich związków chloru chlorki alkaliów mają najniższą energię swobodną. Alkalia w związku z tym głównie łączą się z chlorem tworząc chlorki. Na przykład R<sub>2</sub>O (R = Na, K) reagują z CaCl<sub>2</sub> z utworzeniem chlorków w podwyższonych temperaturach:



W podobny sposób chlorki metali alkalicznych powstają z chlorków i alkaliów obecnych w różnych formach w mieszaninie surowcowej. Reakcja ulega znacznemu przyspieszeniu gdy powstaje faza ciekła w podwyższonych temperaturach.

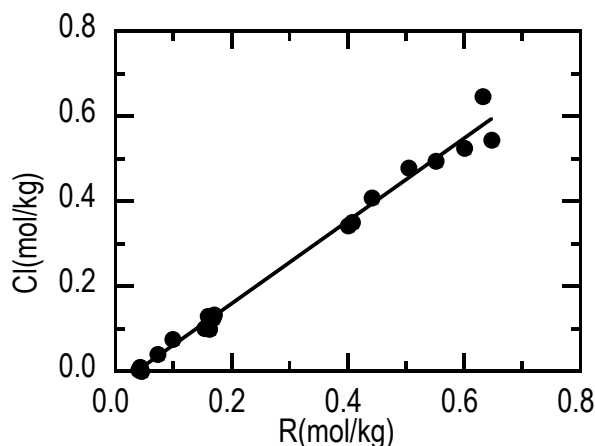
Ciśnienie pary wynoszące 10 mm Hg, przy którym sublimacja staje się wykrywalna, zostaje osiągnięte w około 950°C w przypadku KCl, w 1000°C w przypadku NaCl i 1400°C w przypadku CaCl<sub>2</sub> (3). Ciśnienie pary chlorków metali alkalicznych jest więc znacznie wyższe niż chlorku wapniowego. Wyjaśnia to znaczny spadek zawartości alkaliów i chloru w mieszaninie surowcowej powyżej 800°C. Ze względu na wyższe ciśnienie pary KCl sublimuje znacznie szybciej niż NaCl.

Stosunek molowy R/Cl mieszaniny surowcowej może stanowić wskaźnik sublimacji chloru podczas ogrzewania. Chlor szybko maleje z rosnącym stosunkiem R/Cl (rysunek 4). R/Cl mieszaniny surowcowej oblicza się następująco:

$$R/Cl = 2(N/M_N + K/M_K)/(C/M_C)$$

gdzie: N, K i C oznaczają odpowiednio zawartość Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O i Cl w mieszaninie surowcowej; M<sub>N</sub>, M<sub>K</sub> i M<sub>C</sub> są masami cząsteczkowymi odpowiednio Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O i Cl.

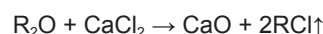
Zawartość Cl w klinkierze maleje poniżej 0,1% gdy mieszanina surowcowa o stosunku R/Cl > 1,2 została wyposażona w temperaturze wyższej od 1350°C. Zawartość pozostałego w klinkierze Na<sub>2</sub>O wzrasta ze wzrostem R/Cl (rysunek 5). K<sub>2</sub>O o wyższej lotności od Na<sub>2</sub>O sublimuje w znacznie niższych temperaturach. Na<sub>2</sub>O ma więc przeważający udział w stosunku R/Cl. Podobne ustalenia można było poczynić w odniesieniu do mieszaniny surowcowej



Rys. 3. Sublimacja R (Na, K) i Cl podczas ogrzewania. Dane z rysunku 2. R/Cl = 1,2

Fig. 3. Evaporation of R(Na, K) and Cl during heating. Data from Fig. 2. R/Cl = 1.2

As shown in Fig. 3, alkaline metals and chlorine evaporated during heating are equal in molar amount, suggesting that they react with each other to form alkaline metal chlorides. Of all the chloride compounds alkaline metal chlorides are lowest in free energy. Alkalis preferentially combine with chlorides to form alkaline metal chlorides. For example, R<sub>2</sub>O (R: Na, K) reacts with CaCl<sub>2</sub> to form alkaline metal chlorides at elevated temperatures.



In the similar way alkaline metal chlorides results also from chlorides and alkaline metals present in various forms in raw mix. The reaction is much accelerated as liquid is formed at elevated temperatures.

The vapor pressure of 10mmHg, at which evaporation becomes recognizable, is reached at about 950°C for KCl, 1000°C for NaCl and 1400°C for CaCl<sub>2</sub> (3). The vapor pressure of alkaline metal chlorides is thus considerably higher than that of calcium chloride. This explains the noticeable decrease in alkalis and chlorine content in raw mix beyond 800°C. Because of its higher vapor pressure KCl evaporates at much earlier stage than NaCl.

The molar ratio R/Cl of raw mix can be used as an indicator of chlorine evaporation during heating. Chlorine decreases quickly with increasing R/Cl (Fig. 4). The R/Cl of raw mix is derived as follows.

$$R/Cl = 2(N/M_N + K/M_K)/(C/M_C)$$

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD MINERALNY KLINKIERÓW, % MAS  
MINERAL COMPOSITION OF CLINKERS (MAS.%)

Nr No.	Zmodyfikowane wzory Bogue'a Modified Bogue Eq.			Zliczanie punktów Point counting			Różnica Difference		
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	I	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	I	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	I
5	45.2	21.8	29.3	45.0	27.8	27.0	-0.2	6.0	-2.3
6	52.2	16.3	27.3	51.7	21.4	25.9	-0.5	5.1	-1.5

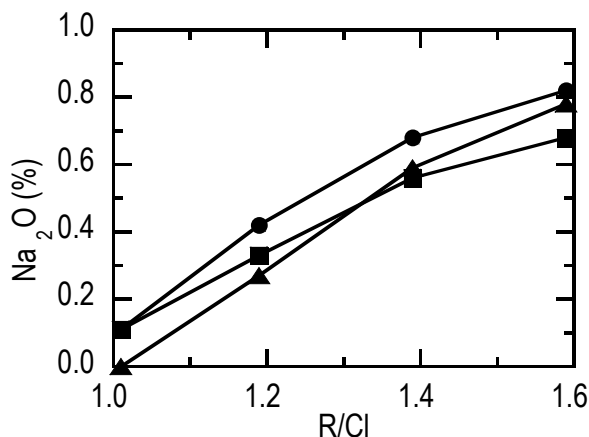
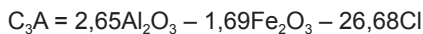
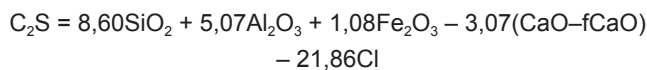
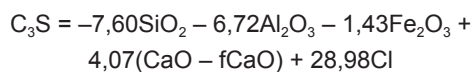
I: Substancja wypełniająca (C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>)

I: Interstitial materials (C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>)

wyprażonej w piecu obrotowym. Na tej podstawie wykazano, że możliwa jest produkcja klinkieru cementu portlandzkiego z mniejszą od 0,1% zawartością Cl poprzez ustalenie warunków: stosunek R/Cl w mieszaninie surowcowej, temperatura prażenia oraz czas przebywania materiału w piecu.

### 3.2. Wpływ Cl na proces klinkieryzacji

Zakładając, że Cl występuje w klinkierze wyłącznie jako faza C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub> zmodyfikowano wzory Bogue' a w następujący sposób:

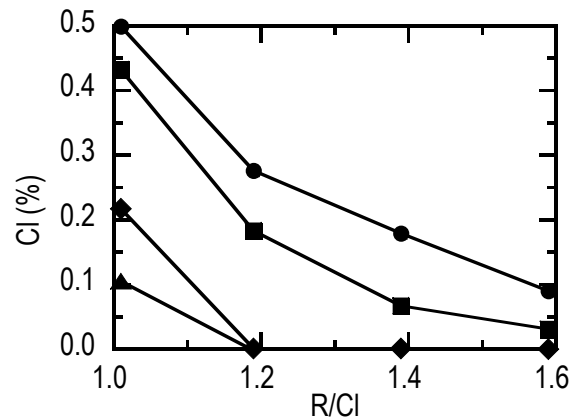


Rys. 5. R/Cl zestawów surowcowych i pozostały w klinkierze Na<sub>2</sub>O. Mieszanki surowcowe podgrzewane z szybkością 10°C/min od 800°C do 1250°C (●), 1300°C (■) i 1400°C (▲), wygrzewany w tej temperaturze przez 1 godzinę

Fig. 5. R/Cl of raw mixes and remaining Na<sub>2</sub>O in clinker. Raw mixes heated at 10°C/min from 800°C to 1250°C (●), 1300°C (■) and 1400°C (▲), then kept for 1 hour

where N, K and C denote, respectively, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and Cl content in raw mix; M<sub>N</sub>, M<sub>K</sub> and M<sub>C</sub> are molar weight of Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and Cl respectively.

Cl content in clinker decreased to less than 0.1% when raw mix of R/Cl > 1.2 was fired at temperatures higher than 1350°C. Na<sub>2</sub>O content remaining in clinker



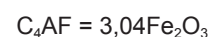
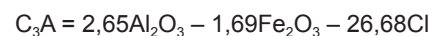
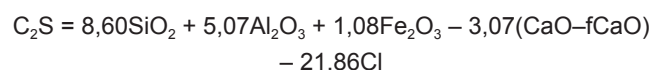
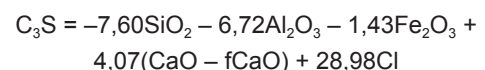
Rys. 4. Zawartość Cl w klinkierze w zależności od R/Cl w mieszaninie surowcowej. Zestaw surowcowy podgrzewany z szybkością 10°C/min od 800°C do 1250°C (●), 1300°C (■), 1350°C (◆) i 1400°C (▲); wygrzewany w tej temperaturze przez 1 godzinę

Fig.4. Cl content in clinker vs. R/Cl of raw mix. Raw mixes heated at 10°C/min from 800°C to 1250°C (●), 1300°C (■), 1350°C (◆) and 1400°C (▲), then kept for 1 hour

increased with increasing R/Cl (Fig. 5). K<sub>2</sub>O, higher in volatility than Na<sub>2</sub>O, evaporated at much lower temperatures. Na<sub>2</sub>O hence constitutes an essential part of R/Cl. This was also the case with raw mix burned in the rotary kiln. Thus it has been proved possible to produce Portland cement clinker with less than 0.1% of Cl by regulating the conditions such as R/Cl of raw mix, firing temperature and retention in the kiln.

### 3.2. Influence of Cl on clinker burnability

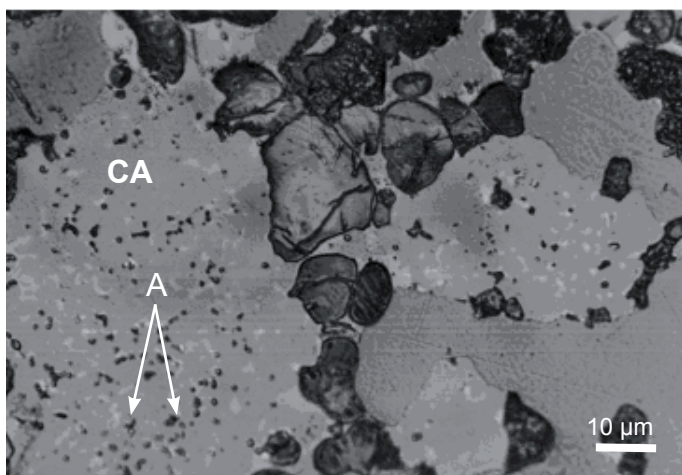
Assuming that Cl exists entirely as C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub> in clinker, modified Bogue equations in the presence of Cl have been derived.



W tablicy 2 podano skład chemiczny klinkierów uzyskanych z mieszanin surowcowych 5 i 6. W tablicy 3 zawarto porównanie składów mineralnych klinkierów obliczonych z modyfikowanymi wzorami Bogue'a i uzyskanych za pomocą mikroskopijnej metody punktowej. Wyniki obliczeniowe zgadzają się dobrze z wynikami doświadczalnymi. Fazy występujące w substancji wypełniającej zawierają znaczne ilości składników ubocznych w roztworze stałym, które wzrastają z rosnącą temperaturą prażenia (tablica 4). Poza tym wielkości uzyska-

ne dwiema różnymi metodami nieomal się zgadzają. Zawartość alitu wzrasta ze wzrostem zawartości Cl, podczas gdy belitu i substancji wypełniającej maleje. Wskazuje na to korzystny wpływ Cl w stopie klinkierowym na powstawanie alitu.

W przypadku zawartości 2–3% Cl występuje likwacja fazy ciekłej. W obecności alkaliów 0,3–0,5% Cl wystarczy do rozdzielenia faz. W regionach o małej lepkości, w których zaszło rozdzielanie, zostaje ułatwiona rozpuszczalność i dyfuzja CaO, co prowadzi do stopu znacznie przesyconego w stosunku do  $C_3S$ . Powstawanie alitu może zająć w znacznie niższej temperaturze niż w klasycznym klinkierze cementu portlandzkiego. Małe, ksenomorficzne kryształy alitu są rozproszone w substancji wypełniającej (rysunek 6). Na rysunku 7 pokazano zmiany zawartości Cl i wolnego CaO wzdłuż osi pieca obrotowego. Nagły spadek wolnego CaO zachodzi w środkowej części pieca. Jest to prawdopodobnie spowodowane szybkim powstawaniem alitu w obecności dużej zawartości Cl.



Rys. 6. Małe kształtki alitu strącone ze stopu bogatego w Cl. A: alit, CA: chloro-glian wapniowy. R/Cl = 0,5. Zestaw surowcowy wygrzewany w 1350°C przez 1 h. Trawione

Fig. 6. Tiny alite crystals precipitated from the Cl-rich interstitial liquid. A: alite, CA: calcium chloroaluminate. R/Cl = 0.5. Raw mix heated at 1350°C for 1 hr. Etched with nital

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY FAZ TWORZĄCYCH SUBSTANCJĘ WYPEŁNIAJĄCĄ, % MAS. MIESZANINA 6 PRAŻONA W 1350°C (POWYŻEJ) I 1450°C (PONIŻEJ)

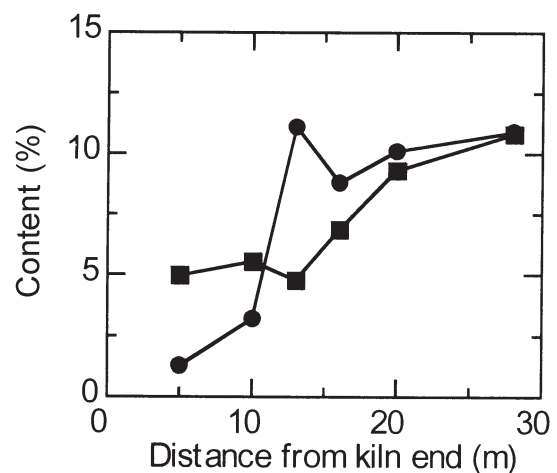
CHEMICAL COMPOSITION OF THE INTERSTITIAL PHASES (MAS.%). RAW MIX 6 FIRED AT 1350°C (ABOVE) AND 1450°C (BELOW)

Faza Phase	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl
C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> ·CaCl <sub>2</sub>	0.0	44.3	4.6	46.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	4.4
C <sub>3</sub> A	4.4	22.8	13.2	54.8	2.8	1.0	0.1	0.7	0.2	0.0
C <sub>4</sub> AF	4.0	19.4	20.4	51.1	2.7	0.4	0.0	1.7	0.2	0.0

Faza Phase	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl
C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> ·CaCl <sub>2</sub>	5.0	28.4	10.0	48.9	1.8	1.3	0.1	0.6	0.3	3.6
C <sub>3</sub> A	3.9	24.1	12.4	55.5	2.0	0.2	0.1	1.4	0.2	0.1
C <sub>4</sub> AF	4.2	20.0	18.3	50.7	3.0	0.3	0.1	0.0	2.2	0.3

Table 2 shows chemical compositions for clinkers from raw mixes 5 and 6. Table 3 compares the mineral compositions by the modified Bogue equations with those by the point counting technique. The calculated values agree well with the experimental results. The interstitial phases contain a quantity of foreign elements in solid solution, which increases with an increase in firing temperature (Table 4). Despite this the values by the two different methods almost agree. Alite increased in quantity with an increase in Cl content, while belite and the interstitial materials decreased, instead. This suggests that Cl in the interstitial liquid encourages the alite formation.

In the presence of 2-3% of Cl phase separation occurs in the interstitial liquid (4). In the coexistence of alkalis 0.3-0.5% of Cl suffices for the phase separation. The separated regions, low in viscosity, promote the dissolution and diffusion of CaO, thus creating the liquid highly supersaturated with  $C_3S$ . The alite formation can be completed at much lower temperatures than in normal Portland cement clinker. Small anhedral alite crystals are seen to be scattered in the interstitial phase (Fig. 6). Fig. 7 shows the variation

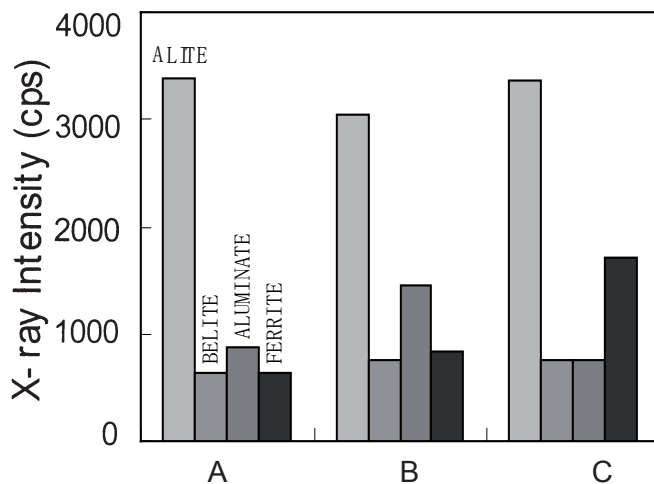


Rys. 7. Zmiany Cl(●) i wolnego CaO(■) wzdłuż długości pieca  
Fig. 7. Variation of Cl(●) and f-CaO(■) content in the rotary kiln

W świetle silnego działania mineralizującego chloru związanego z powstawaniem alitu można oczekiwać znacznego zmniejszenia zużycia paliwa. Zawartość Cl w mieszaninie surowcowej powinna być taka, aby była wystarczająco wysoka w podwyższonych temperaturach i prawie zerowa w wytworzonym klinkierze. Ustalanie stosunku R/Cl w mieszaninie surowcowej ma w tym przypadku większe znaczenie.

### 3.3. Stosunek R/Cl i skład mineralny klinkieru

W tabelicy 5 porównano skład chemiczny klinkieru ekocementu wypalonego w piecu obrotowym z klasycznym klinkierem portlandzkim. Większa zawartość  $Al_2O_3$  w klinkierach B i C pochodzi z popiołu. Na rysunku 8 pokazano skład mineralny klinkieru oszacowany na podstawie intensywności refleksów na dyfraktogramie rentgenowskim. Zawierające mniej niż 0,1% Cl klinkier B i C składały się z tych samych faz jak klasyczny klinkier portlandzki jednak miały większą ilość glinianów. Cement uzyskany z klinkieru C wykazał prawie takie same właściwości hydrauliczne jak klasyczny cement portlandzki.



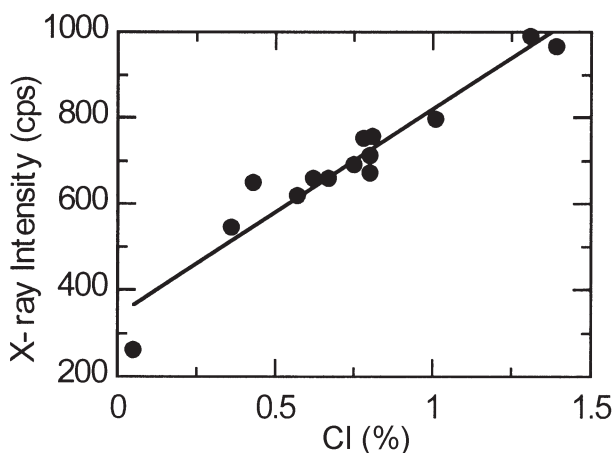
Rys. 8. Skład mineralny oszacowany z intensywności refleksów na rentgenogramach klinkierów A, B i C z tabelicy 5. Wybrane linie: 620 dla alitu, 120 dla belitu, 844 dla glinianu i 020 dla żelazianu  
Fig. 8. Mineral composition as estimated from X-ray diffraction intensity for clinkers A, B and C in Table 5. Diffraction lines: 14,24 for alite, 120 for belite, 844 for aluminate and 020 for ferrite

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD CHEMICZNY KLINKIERÓW WYPALONYCH W PIECU OBROTOWYM, % MAS. A: KLINKIER PORTLANDZKI, B I C KLINKIERY UZYSKANE Z POPIOŁU

CHEMICAL COMPOSITION OF CLINKERS BURNED IN THE ROTARY KILN (MAS. %). A: OPC CLINKER, B AND C: CLINKERS FROM INCINERATED ASH

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Suma Total
A	22.4	5.2	3.0	65.1	1.3	0.5	0.33	0.54	0.27	0.29	0.007	98.9
B	20.1	9.0	2.0	65.2	1.6	0.4	0.15	0.00	0.53	0.75	0.033	99.7
C	18.1	8.3	4.7	63.1	2.0	0.5	0.31	0.01	0.61	1.29	0.023	99.0



Rys. 9. Zawartość chloru w klinkierze w zależności od intensywności refleksu chloro-glinianu wapniowego. Wybrany pik (211). Klinkierzy z pieca obrotowego

Fig. 9. Chlorine content in clinker vs. X-ray diffraction intensity of calcium chloroaluminate ( $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ). Diffraction peak (211). Clinkers from the rotary kiln

in Cl and f-CaO content along the axis of the rotary kiln. A sharp decrease in f-CaO content occurred in the middle of the kiln. This is due probably to the active alite formation in the presence of Cl in high concentration.

In view of the strong mineralizing effect of Cl in alite formation, it would be expected to reduce fuel consumption to a considerable degree. The Cl concentration in raw mix should be such that it is high enough at elevated temperatures and almost null in product clinker. To regulate R/Cl of raw mix is most essential in this respect.

### 3.3. R/Cl and clinker mineral composition

Table 5 compares the chemical composition of ecocement clinkers burned in the rotary kiln with that of ordinary Portland cement clinker. The higher  $Al_2O_3$  content in clinkers B and C comes from the ash. Figure 8 shows the mineral composition of clinker as estimated by the peak intensity of X-ray diffraction. With less than 0.1% of Cl clinkers B and C were composed of the same minerals as ordinary Portland cement clinker, though higher in aluminate content. The cement made from clinker C showed nearly the same hydraulic properties as ordinary Portland cement.

Ilość glinianu wapniowego jak to wykazały badania rentgenowskie zależy od zawartości Cl i Na<sub>2</sub>O w klinkierze. Fazy glinianowe ulegają zmianom ze stosunkiem R/Cl. Ze wzrostem R/Cl pojawiają się w kolejności: chloro-glinian wapniowy, regularny glinian trójwapniowy i rombony glinian trójwapniowy. Chloro-glinian wapniowy maleje ze zmniejszeniem zawartości Cl w klinkierze (rysunek 9) i nie jest wykrywalny rentgenograficznie w klinkierze zawierającym mniej niż 500 ppm Cl. Zawierający Na<sub>2</sub>O rombony glinian wapniowy występuje w klinkierze zawierającym więcej niż 0,5% Na<sub>2</sub>O (5).

#### 4. Wnioski

Uzyskano korzystny wynik w otrzymywaniu cementu portlandzkiego z popiołów ze spalania stałych odpadów miejskich jako głównego surowca. W podwyższonych temperaturach chlor reaguje w mieszaninie surowcowej z alkaliami tworząc chlorki metali alkalicznych o dużej lotności i z tego względu może być usunięty z wytwarzanego klinkieru. Z tego powodu stosunek R/Cl mieszaniny surowcowej jak również warunki prażenia w piecu mają zasadnicze znaczenie dla określenia zawartości Cl i Na<sub>2</sub>O pozostających w klinkierze. Chlor ułatwia powstawanie alitu, które może zająć w znacznie niższych temperaturach niż w klasycznym klinkierze portlandzkim. Oprócz większej zawartości glinianów klinkier ma zasadniczo ten sam skład mineralny jak klasyczny klinkier portlandzki. Faza glinianowa występuje w trzech postaciach w zależności od stosunku R/Cl w mieszaninie surowcowej.

The amount of calcium aluminate as revealed by X-ray diffraction depends on the Cl and Na<sub>2</sub>O content in clinker. The phase state of aluminate changes with R/Cl. With increasing R/Cl calcium chloroaluminate, cubic tricalcium aluminate and orthorhombic tricalcium-aluminate appear in this sequence. Calcium chloroaluminate decreased with decreasing Cl in clinker (Fig. 9) and was no longer detected by X-ray diffraction for clinker with Cl less than 500 ppm. Na<sub>2</sub>O-bearing orthorhombic calcium aluminate occurred in clinker containing more than 0.5% of Na<sub>2</sub>O (5).

#### 4. Conclusions

Portland type cement has been successfully made with incinerated ash of municipal solid waste as main raw material. At elevated temperatures chlorine in raw mix reacts with alkalis to form highly volatile alkaline metal chlorides and thus can be excluded from the product clinker. In this respect R/Cl of raw mix as well as burning conditions in the kiln is essential in determining the remaining Cl or Na<sub>2</sub>O content in clinker.

Chlorine encourages the alite formation, which can be completed at much lower temperatures than in normal Portland cement clinker. Though rich in aluminate content, the clinker has essentially the same mineral constitution as ordinary Portland cement clinker. The aluminate phase occurs in three different modifications depending on R/Cl of raw mix.

#### Literatura / References

1. T. Nakano, Y. Tsuchida, S. Uchida and I. Maki, Basic Research on Making Cement from Incinerated Ash of Municipal Solid Waste, Part 1: Characteristics of Ashes and Special Cements, Cement-Wapno-Beton, in press.
2. T. Shimoda and S. Yokoyama: Eco-cement: A New Portland Cement to Solve Municipal and Industrial Waste, Proceeding of International Congress on Creating with Concrete, Dundee(UK), pp.17-30 (1999).
3. D. L. Hildenbrand and N. D. Potter: The Vapor Pressure and Thermodynamics of Vaporization of Calcium Chloride, J. Am. Ceram. Soc., 67, 2231-2232 (1963).
4. A. P. Osokin et al.: Modified Portland Cement (Monograph in Russian), p.68 (1993).
5. I. Maki: Nature of the Prismatic Dark Interstitial Material in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 3, 295-313 (1973).