

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

## Część III: Wpływ $P_2O_5$ na powstawanie klinkieru

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

#### Part III: Influence of $P_2O_5$ on clinker formation

#### 1. Wprowadzenie

Składniki uboczne w surowcach rozpuszczają się w stopie w temperaturze klinkierowania i wpływają w znacznym stopniu na krystalizację alitu. Oprócz tego te składniki uboczne są rozmieszczone w fazach klinkierowych w miarę ich krystalizacji ze stopu.

Popiół ze spalania stałych odpadów miejskich zawiera znaczne ilości  $P_2O_5$  i Cl. Artykuł niniejszy stanowiący 3 część w serii prac badawczych związanych z wytwarzaniem cementu z popiołu ze spalania stałych odpadów miejskich, dotyczy głównie wpływu  $P_2O_5$  na powstawanie klinkieru portlandzkiego z popiołu. Rozmieszczenie jonów amfoterycznych Al i Fe w alicie jest także rozważane ze względu na charakterystykę procesu klinkierowania.

#### 2. Doświadczenia

##### 2.1. Produkcja klinkieru

Zestaw surowcowy z popiołu, wapienia, gliny i żużla z wytopienia miedzi prażono w piecu obrotowym o wymiarach 1,5 x 30 m (maksymalna nadawa 50 t/24 h). Obroty pieca wynosiły 100 na godzinę. Czas przebywania materiału w piecu wynosił jedną godzinę. Piec był wyposażony w specjalne urządzenie zapobiegające przed blokowaniem gazami odlotowymi.

Ponadto zestawy surowcowe z różną zawartością  $P_2O_5$  sporządzono z odczynników chemicznych. W tablicy 1 pokazano ich skład chemiczny. Cl,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  i inne składniki uboczne utrzymywano na prawie takim samym poziomie jak w zestawie surowcowym stosowanym w zakładzie doświadczalnym. Zestawy surowcowe prażono w piecu elektrycznym, w którym przyrost temperatury wynosił  $10^\circ C/min$  od  $800^\circ C$  do założonych temperatur końcowych, a następnie przetrzymywano przez założony czas. W tablicy 2 pokazano skład mineralny obliczony za pomocą wzorów Bogue'a, moduły i zawartość  $P_2O_5$  w klinkierach.

#### 1. Introduction

Minor chemical components in raw mix, dissolved in the interstitial liquid at clinkering temperatures, influence the precipitation of alites from the liquid to a considerable degree. Besides, the minor components are distributed to the clinker constituent minerals as they are precipitated from the liquid.

Incinerated ash of municipal solid waste contains  $P_2O_5$  as well as Cl in quantities. The present paper, part 3 of a series of research works on making cements from incinerated ash of municipal solid waste, deals mainly with the behavior of  $P_2O_5$  in making portland type cement clinker from the ash. The distribution of amphoteric Al and Fe ions in alites is also a matter of concern in regard to the characteristic clinkering process.

#### 2. Experimental

##### 2.1. Clinker production

Raw mix made from incinerated ash, limestone, clay and slag from copper smelting was burned in the rotary kiln with diameter of 1.5 m and length of 30 m (maximum feed 50 t/day). Raw mix supply was 1.5 t/h. Kiln rotation was 100 rph. Resident time in the kiln was one hour. A special device was installed in the plant to prevent the system from blocking by exhaust gas.

Besides, raw mixes different in  $P_2O_5$  content were made using chemical reagents. Table 1 shows their chemical compositions. Cl,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  and other minor components were made nearly equal in content to those of the raw mix for the pilot plant use. The raw mixes were heated in the electric furnace at  $10^\circ C/min$  from  $800^\circ C$  to given temperatures, then held for fixed periods of time. Table 2 shows the mineral compositions calculated by the Bogue equations, chemical moduli and  $P_2O_5$  contents of clinkers.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ZESTAWÓW SUROWCOWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MIX (MASS, %)

	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
P505	34.0	11.0	6.5	2.5	40.0	1.5	0.8	1.00	0.54	0.49	0.32	1.30
P510	33.9	11.0	6.4	2.5	39.8	1.4	0.8	1.00	0.54	0.49	0.64	1.30
P515	33.8	11.0	6.4	2.5	39.7	1.4	0.8	1.00	0.54	0.49	0.96	1.29
P520	33.7	10.9	6.4	2.5	39.6	1.4	0.8	0.99	0.53	0.49	1.27	1.29
PC05	33.9	11.2	6.5	2.5	39.8	1.5	0.8	1.02	0.55	0.50	0.33	1.32
PC15	33.9	10.8	6.4	2.5	39.9	1.4	0.8	0.99	0.53	0.48	0.95	1.28

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MINERALNY, MODUŁY I ZAWARTOŚĆ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> W KLINKIERZE\*

MINERAL COMPOSITION (MASS %), CHEMICAL MODULI AND P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CONTENT (MASS, %) OF CLINKER\*

	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	HM	SM	IM	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P505	50.5	11.9	12.1	20.4	2.00	1.23	2.57	0.50
P510	50.2	11.9	12.0	20.3	2.00	1.23	2.57	1.00
P515	50.0	11.8	12.0	20.2	2.00	1.23	2.57	1.50
P520	49.7	11.7	11.9	20.1	2.00	1.23	2.57	2.00
PC05	46.7	15.3	12.2	20.6	1.96	1.23	2.57	0.50
PC15	53.6	8.5	11.9	20.0	2.03	1.23	2.57	1.50

\*Obliczony na podstawie składu zestawu surowcowego

\*Based on raw mix composition

2.2. Charakterystyka klinkieru

Skład chemiczny klinkierów oznaczono za pomocą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Wolne CaO oznaczono stosując znaną metodę glikolową. Teksturę klinkieru zbadano pod mikroskopem optycznym tak w świetle odbitym jak i przechodzącym. Skład chemiczny poszczególnych faz klinkierowych oznaczono za pomocą EPMA.

3. Wyniki i dyskusja

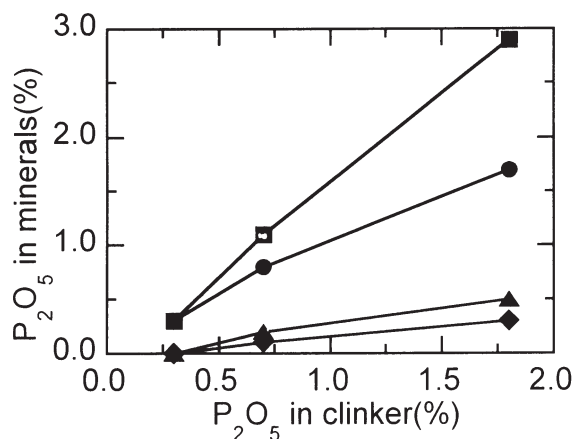
3.1. Rozmieszczenie domieszek w fazach klinkierowych

Zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w fazach klinkierowych rośnie proporcjonalnie do całkowitej jego zawartości w klinkierze (rysunek 1). W tablicy 3 podano skład chemiczny głównych faz w klinkierach o różnej zawartości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wykazywał znacznie większą zawartość w fazach krzemianowych niż w substancji wypełniającej. Jego zawartość była znacznie większa w belicie niż w alicie. Jak wynika z diagramu równowag fazowych belit ma znacznie większy zakres rozтворów stałych z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1, 2). W 1500°C rozpuszczalność w roztworze stałym osiąga w przypadku belitu 6% podczas, gdy w alicie wynosi ona tylko 0,5%.

Jak wiadomo fazy krzemianowe w klinkierze: alit i belit są złożone z Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> i O<sup>2-</sup>. Jony o własnościach zasadowych Na, K i Mg tworzą z nimi roztwory stałe zastępując Ca, podczas gdy jony o własnościach kwaśnych P, S i Ti zastępują tylko Si w strukturze. Amfoteryczne jony Al i Fe mogą zajmować oba te położenia, zależnie od warunków otaczającego środowiska. W tablicy 4 podano

2.2. Clinker characterization

The chemical composition of clinkers was measured by X-ray fluorescence analysis. Free CaO was measured by the conventional ethylene glycol method. Clinker textures were examined under the optical microscope in both reflected and transmitted light. The chemical composition for each clinker mineral was determined by EPMA.



Rys. 1. Rozmieszczenie P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w fazach klinkierowych

Fig. 1. Distribution of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to the clinker constituent minerals. Alite (●), Belite (■), Tricalcium aluminate (□), Calcium aluminoferrite (▲). Clinkers fired in the kiln

3. Results and discussion

3.1. Distribution of foreign elements to clinker minerals

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the clinker constituent minerals increased in proportion to the total amount of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in clinker (Fig. 1). Table 3 shows the chemical compositions for major constituent minerals in clinkers different in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was contained in much higher concentration in the silicate phases than in the interstitial phases. The concentration was much higher in belites than in alites. As recognized in the phase equilibrium diagram, belite has a wide solid solution range as to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1, 2). At 1500°C the solid solubility of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reaches 6.0% for belite, while it is only 0.5% for alite.

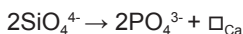
rozmieszczenie obcych jonów Tablica 3 / Table 3

w alicie i w belicie zgodnie ze schematem podanym wyżej.

SKŁAD CHEMICZNY FAZ KLINKIEROWYCH

CHEMICAL COMPOSITIONS OF CLINKER CONSTITUENT MINERALS (MASS, %)

W C<sub>2</sub>S fosfor zajmuje pozycje Si tworząc wakancje w położeniach Ca według schematu (3):



W związku z tym, sumaryczna zawartość jonów w pozycjach Ca maleje w belicie z rosnącą zawartością P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tablica 4). Podobna tendencja zachodzi w przypadku alitu, jednak nie w tak wyraźnym stopniu jak w belicie. Trzeba więcej badań sprawdzających aby to potwierdzić. Jony Al i Fe zajmują tylko pozycje Ca w alicie w klinkierach z popiołów. Różni się wyraźnie od ich rozmieszczenia w przypadku przemysłowych klinkierów portlandzkich, w których jony Al i Fe zajmują tak położenia Ca jak i Si.

W stopie klinkierowym występuje równowaga kwasowo-zasadowa obejmująca jony Me<sup>VI</sup> i Me<sup>IV</sup> (Me: Al, Fe)



Gdy MeO<sub>6</sub><sup>9-</sup> ulegną pełnej dysocjacji na Me i O<sup>2-</sup> stan równowagowy można wyrazić następująco:



Równowaga ta zależy od stężenia wolnych jonów w stopie. Zasadowe tlenki łatwo uwalniają jony tlenu na korzyść jonów o właściwościach kwasowych Me<sup>IV</sup> tworzących grupy tetraedryczne. Stężenie CaO w stopie odgrywa w związku z tym zasadniczą rolę w tej równowadze kwasowo-zasadowej.

W klasycznych klinkierach portlandzkich CaO wykazuje zwykle znacznie mniejszą szybkość rozpuszczania w stopie od C<sub>2</sub>S. Proces klinkieryzacji jest w związku z tym kontrolowany przez dyfuzję CaO. Kryształy alitu powstają wokół klasterów CaO. Jony

	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	Total
OPC	22.4	5.2	3.0	65.1	1.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.01	98.9
alite	24.7	1.0	0.6	72.2	0.9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.01	100.2
belite	31.6	1.5	0.8	63.7	0.4	0.6	0.6	0.5	0.3	0.3	0.00	100.3
aluminat	5.2	25.9	8.3	51.9	3.1	0.0	3.7	1.5	0.3	0.0	0.00	99.9
ferrite	4.2	22.3	15.4	49.5	3.6	0.4	0.8	0.3	1.1	0.0	0.08	97.6
AC1	20.3	8.5	2.0	65.4	1.6	0.5	0.1	0.0	0.5	0.7	0.03	99.7
alite	23.5	1.5	0.4	72.5	0.9	0.1	0.0	0.0	0.4	0.8	0.01	100.1
belite	29.8	2.4	0.6	64.8	0.4	0.7	0.0	0.0	0.5	1.1	0.01	100.2
aluminat	3.5	30.1	4.3	57.1	2.7	0.1	0.1	0.0	0.7	0.1	0.06	98.7
ferrite	4.8	25.8	9.1	49.6	6.1	1.0	0.1	0.0	1.3	0.2	0.07	97.9
AC2	19.5	8.3	2.2	63.9	1.9	0.6	0.0	0.0	0.5	1.8	0.07	98.9
alite	21.8	1.8	0.4	71.4	1.0	0.2	0.1	0.0	0.3	1.7	0.01	98.8
belite	27.0	2.9	0.7	63.4	0.5	1.5	0.3	0.0	0.5	2.9	0.03	99.8
aluminat	3.3	28.0	6.2	56.5	2.2	0.3	0.1	0.0	1.0	0.3	0.03	98.0
ferrite	4.2	23.3	11.7	50.1	3.1	2.1	0.2	0.0	1.9	0.5	0.39	97.5

OPC: Klinkier cementu portlandzkiego; AC1, AC2: klinkier uzyskany z popiołu. Prażony w piecu obrotowym

OPC: Ordinary Portland cement clinker; AC1, AC2: clinker from incinerated ash. Fired in the rotary kiln

The two silicate phases in clinker, alite and belite, are composed of Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup>. Basic Na, K and Mg ions go into solid solution replacing the Ca-site, while acidic P, S and Ti ions replace exclusively the Si-site in the structure. Amphoteric Al and Fe ions enter both sites according to the environmental conditions. Table 4 shows the allocation of foreign ions for both alites and belites according to the substitution scheme mentioned above.

In C<sub>2</sub>S phosphorus is incorporated in the Si-site with a vacancy in the Ca-site as follows (3).



In this accordance sum of the positive ions in the Ca-site for belites decreased with increasing concentration of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Table 4). The similar trend was recognized also for alites, though not clear enough as in belites. More elaborate experiments are required for verification.

Al and Fe ions have been allocated entirely to the Si-site for the alites in clinkers from the incinerated ash. This differs evidently

Tablica 4 / Table 4

OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU CHEMICZNEGO "WZORY" ALITU I BELITU

CHEMICAL FORMULAS FOR ALITE AND BELITE

Alite

Clinker	Ca	Mg	Na	K	Σ	Si	Al	Fe	S	Ti	P	Σ	O
OPC	2.926	0.047	0.018	0.004	2.996	0.942	0.043	0.019	0.002	0.004	0.009	1.020	5.000
AC1	2.936	0.053	0.002	0.000	2.991	0.890	0.068	0.012	0.003	0.010	0.032	1.015	5.000
AC2	2.921	0.057	0.004	0.000	2.982	0.831	0.083	0.011	0.006	0.009	0.073	1.012	5.000

Belite

Clinker	Ca	Mg	Na	K	Σ	Si	Al	Fe	S	Ti	P	Σ	O
OPC	1.959	0.014	0.041	0.023	2.038	0.928	0.043	0.019	0.008	0.005	0.004	1.007	4.000
AC1	1.989	0.017	0.002	0.000	2.007	0.853	0.080	0.012	0.015	0.010	0.034	1.003	4.000
AC2	1.925	0.021	0.017	0.000	1.962	0.765	0.098	0.015	0.031	0.011	0.091	1.011	4.000

Me w stopie przesyconym w stosunku do  $C_3S$  mają równocześnie charakter zasadowy i kwasowy i są rozmieszczone tak w położeniach Ca jak i Si w strukturze alitu. To rozmieszczenie zależy przede wszystkim od stężenia CaO w występującym stopie (4, 5). W przypadku maksymalnego stężenia CaO jony Me są rozłożone równomiernie pomiędzy te dwa położenia. Gdy stop jest ubogi w CaO zajmują one wyłącznie położenia Ca w miejsce tych jonów. Zwykle rozmieszczenie można przedstawić przez nakładanie się tych dwóch skrajnych przypadków.

Jest charakterystyczne dla alitu w klinkierach z popiołów, że jony Me są rozmieszczone wyłącznie w pozycjach Si. Wynika to z dużych różnic w otoczeniu krystalizującego alitu. Chlor powoduje rozdzielenie fazy ciekłej w przypadku małego stężenia (6). Oddzielone części stopu są bogate w Cl i ubogie w  $SiO_2$ , a wzbogacone w  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  co powoduje małą lepkość fazy ciekłej i zwiększoną szybkość rozpuszczania CaO. Zwiększona dyfuzja CaO zachodząca w sąsiednich obszarach stopu powoduje ich znaczne przesylenie w stosunku do  $C_3S$ .

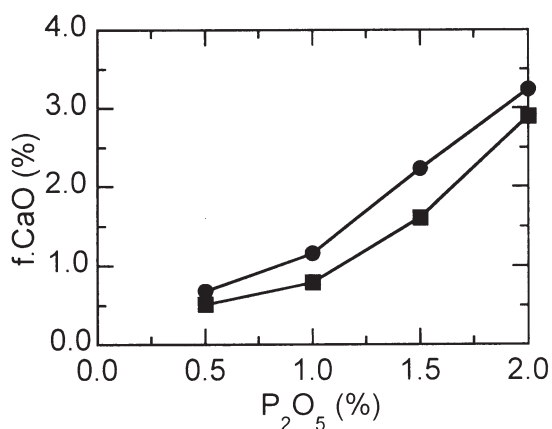
Stężenie CaO w stopie jest tak wysokie, że jony Me mają głównie właściwości kwasowe. W związku z tym, pozycje CaO w strukturze alitu są zajęte wyłącznie przez te jony, natomiast jony Me zajmują tylko pozycje Si. Alit jest rozproszony w stopie, który go otacza.

Szybkość rozpuszczania  $C_2S$  może decydujący etap w powstawaniu klasycznego klinkieru portlandzkiego podanego w tabelicy 4. Alit powstaje wokół klastersów belitu krystalizując ze stopu bogatego w CaO, a ubogiego w  $SiO_2$ . Jony Me w stopie posiadające głównie właściwości kwasowe zostają włączone w pozycjach Si w trakcie strącania.

### 3.2. Wpływ $P_2O_5$ na powstawanie faz

Zawartość wolnego wapnia wzrasta ze wzrostem  $P_2O_5$  w klinkierze (rysunek 2). Lepkość stopu wzrasta bardzo znacznie gdy powstaje dużo kompleksów [-P-O-Si-O-P-] w stopie o małej ruchliwości.

Wzrost alitu jest nietrwały, a następnie przechodzi w trwały, co powoduje powstawanie dużych kryształów w miarę spadku początkowego przesylenia względem tej fazy.



Rys. 2.  $P_2O_5$  w klinkierze i zawartość wolnego CaO. Temperatura prażenia 1350°C (●) i 1400°C (■) przez jedną godzinę. Klinkiery P505, P510, P515 i P520 w tabelicy 2

Fig. 2.  $P_2O_5$  vs. free CaO in clinker. Fired at 1350°C (●), and 1400°C (■) for one hour. Clinkers P505, P510, P515 and P520 in Table 2

from the distribution for alites in normally processed portland cement clinker, in which Al and Fe ions are allocated to both Ca- and Si-sites.

Acid-base equilibrium holds between  $Me^{VI}$  and  $Me^{IV}$  ions (Me: Al, Fe) in the interstitial liquid.



When  $MeO_6^{9-}$  is fully dissociated into  $Me^{3+}$  and  $O^{2-}$ , the equilibrium can be expressed as follows.



The equilibrium depends on the concentration of free oxygen ions in the liquid. Basic oxides easily liberate oxygen ions in favor of the formation of much acidic  $Me^{IV}$  ions with tetrahedral coordination. The concentration of CaO in the liquid hence plays an essential part in the acid-base equilibrium.

In normal Portland cement clinkers CaO is usually much lower than  $C_2S$  in the rate of dissolution into the liquid phase. The clinkering process, therefore, is controlled by the diffusion of CaO. Alites are formed near around CaO clusters. Me ions in the liquid supersaturated with  $C_3S$  exist in both acid and base and are distributed to both Ca- and Si-sites in the alite structure. The distribution between the two sites depends primarily on the CaO concentration of the environmental liquid phase (4, 5). At maximal CaO concentration Me ions are distributed equally between the two sites. When the liquid is poor in CaO, they occupy exclusively the Ca-site in place of Ca ions. Usually the distribution can be represented by the superposition of those two extremes.

It is characteristic of alites in clinkers from the incinerated ash that the Me ions are allocated entirely to the Si-site. This originates from a wide difference in the environmental conditions of alite precipitation. Chlorine causes phase separation of the interstitial liquid at a low concentration (6). The separated regions, rich in Cl and poor in  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$ , are low in viscosity and dissolve f-CaO at high rate. With active diffusion of CaO there occur in the neighboring liquid phase such areas as are highly supersaturated with  $C_3S$ . The CaO concentration of the liquid is so high that Me ions exist mostly as acid. Thus the Ca-site in the alite structure is fully occupied by Ca ions with Me ions totally occupying the Si-site. Alites are dispersed in the liquid.

The dissolution of  $C_2S$  may have been the rate-determining step of clinker formation for the ordinary portland cement clinker in Table 4. Alites were formed near around belite clusters from the liquid rich in CaO and poor in  $SiO_2$ . Me ions, existing mostly as acid in the liquid, were incorporated into the Si-site on precipitation.

### 3.2. Influence of $P_2O_5$ on mineral formation

Free CaO increased with increasing amount of  $P_2O_5$  in clinker (Fig. 2). The liquid viscosity increases noticeably as [-P-O-Si-O-P-] complexes of low mobility are formed in large quantity in the liquid. Alites are grown unstably and then stably to large sizes with decreasing initial supersaturation of  $C_3S$ .

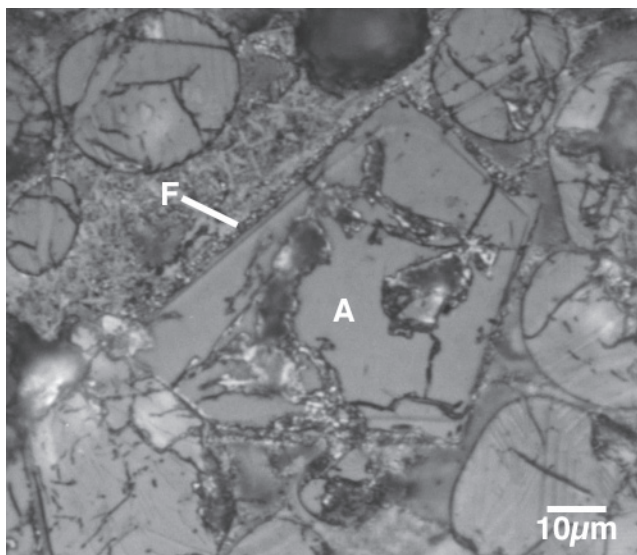


Zawartość alitu spada ze wzrostem ilości  $P_2O_5$  w klinkierze (rysunek 3).  $P_2O_5$  można wprowadzić do modułu krzemowego SM i w ten sposób faworyzować powstawanie belitu kosztem alitu. Faza alitu występuje głównie jako  $M_1$ . Duża zawartość składników domieszkowych w pozycjach Si sprzyja występowaniu alitu w fazie  $M_1$  w temperaturze otoczenia (8).

### 3.3. Rozkład alitu

Alit jest często otoczony „strzępiastą” warstewką o dużej dwójtomności (rysunek 4). Ta warstewka jest złożona z drobnutkich ziarenek belitu i wolnego wapna, będących produktami rozpadu alitu. Te „strzępiaste” ziarenka zwiększają swoją grubość przy powtórnym prażeniu klinkieru w temperaturze niższej od  $1250^\circ\text{C}$ , w której alit ulega rozpadowi. Na rysunku 5 pokazano rozkład alitu przy powtórnym prażeniu w  $1200^\circ\text{C}$  przez 16 godzin.

W przypadku małej zawartości  $P_2O_5$  w klinkierze ta warstewka występuje rzadko, co wykazuje, że  $P_2O_5$  w roztworze stałym ułatwia rozkład alitu. Przeciwnie,  $P_2O_5$  zwiększa trwałość belitu, jak to można stwierdzić z diagramu równowagi fazowej.

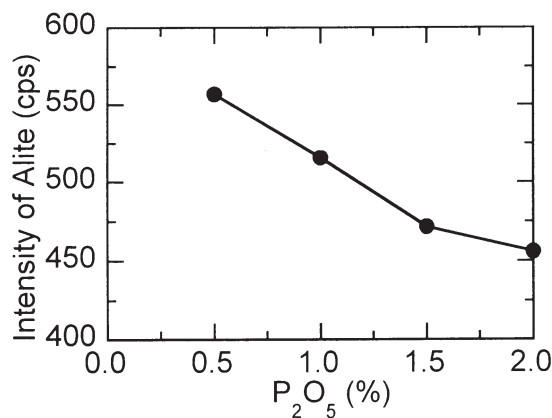


Rys. 4. Warstewki „strzępiaste” na kryształach alitu. Klinkier AC2. F: Warstewki „strzępiaste”, A: Alit

Fig. 4. Fringes formed by decomposition on alite crystals. Clinker AC2. F: Fringe, A: Alites

### 3.4. Rozmieszczenie MgO

Zawartość MgO w alicie zwiększa się proporcjonalnie do jego ilości w klinkierze (7). Jony Mg zastępują wyłącznie Ca w strukturze alitu. Wydaje się, że gdy MgO przekracza w klinkierze 2% fazy klinkierowe są nasycone w stosunku do MgO (rysunek 6, tablica 5). Zawartość MgO w belicie jest mała i utrzymuje się bez mała na stałym poziomie niezależnie od jego ilości w klinkierze. Ze wszystkich faz klinkierowych ferryty wykazują największą zawartość MgO. Zawartość MgO zmienia się w szerokich granicach tak w  $C_3A$  jak i w ferrycie. Ziarna MgO (periklaz) zostały stwierdzone w klinkierach zawierających więcej niż 3% MgO.



Rys. 3.  $P_2O_5$  w klinkierze, a zawartość alitu oszacowana na podstawie intensywności pików na rentgenogramie. Klinkiery P505, P510, P515 i P520 w tablicach 1 i 2. Prażone w  $1400^\circ\text{C}$  przez jedną godzinę

Fig.3.  $P_2O_5$  in clinker vs. alite content as estimated by the intensity of x-ray diffraction peak. Clinkers P505, P510, P515 and P520 in Table 1 and 2. Fired at  $1400^\circ\text{C}$  for 1 hour

The amount of alites decreased with increasing  $P_2O_5$  content in clinker (Fig. 3).  $P_2O_5$  can be added in SM (silica modulus) and thus favors the formation of belites at the expense of alites. The alite phase was composed mostly of  $M_1$ . High concentration of foreign elements in the Si-site favors the occurrence of alites as  $M_1$  at ambient temperature (8).

### 3.3. Decomposition of alites

Alites were often found to be surrounded by fringes with high birefringence (Fig. 4). The fringes were made up of fine grains of belite and f-CaO, the decomposition products of alites. Fringes grew thick on reheating clinkers below  $1250^\circ\text{C}$ , the decomposition temperature of alite. Figure 5 shows the decomposition of alites on reheating at  $1200^\circ\text{C}$  for 16 hours.

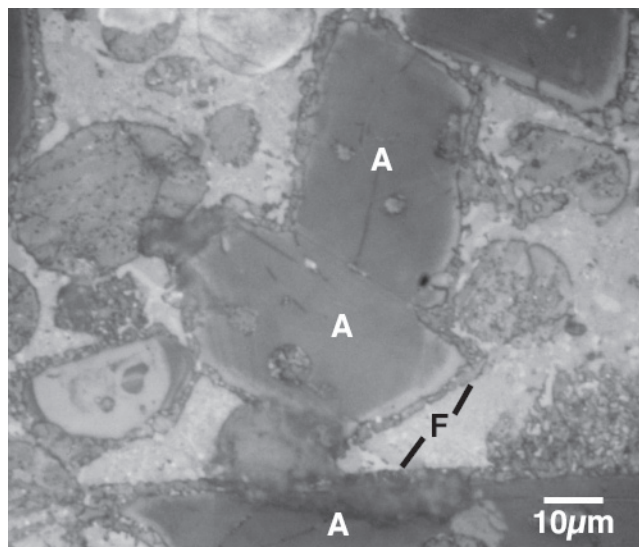
With a small amount of  $P_2O_5$  in clinker fringes were scarcely observed, indicating that  $P_2O_5$  in solid solution promotes the alite decomposition. By contrast,  $P_2O_5$  increases the stability of belite as recognized from the phase equilibrium diagram.

### 3.4. Distribution of MgO

MgO concentration in alites increases in proportion to the total amount of MgO in clinker (7). Mg ions replace exclusively the Ca-sites in the alite structure. It seems that above 2.0% of MgO in clinker the clinker minerals have been saturated with MgO (Fig.6 and Table 5). MgO concentration in belites is low and remains almost constant irrespective of the MgO content in clinker. Of all the clinker minerals ferrite showed the highest MgO concentration. MgO content varied widely in both  $C_3A$  and ferrite. Grains of MgO (periclase) were found in clinkers containing more than 3.0% of MgO.

## 4. Conclusions

$P_2O_5$  in raw mix reduces clinker burnability. Phosphorus is mostly distributed to the silicate phases replacing the Si-sites in the structures. With increasing  $P_2O_5$  content in clinker belites increases in



Rys. 5. Kryształy alitu po powtórnyim prażeniu 16 godzin w temperaturze 1200°C. Klinkier AC2. F: Warstewki „strzępiaste”, A: Alit

Fig. 5. Alite crystals after reheating for 16 hrs at 1200°C. Clinker AC2. F: Fringe, A: Alites

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD CHEMICZNY FAZ W KLINKIERZE ZAWIERAJĄCYM MGO

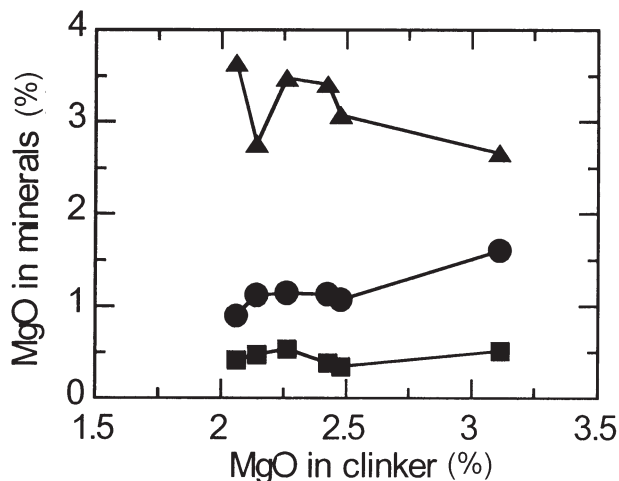
CHEMICAL COMPOSITIONS OF THE CONSTITUENT MINERALS IN MGO-BEARING CLINKER (MASS, %)

	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	Total
AC3	19.2	7.8	4.0	62.5	3.1	0.2	0.3	0.0	0.8	1.2	0.14	99.7
alite	23.4	1.2	0.5	71.2	1.6	0.0	0.2	0.0	0.3	1.1	0.00	99.6
belite	29.3	1.8	0.8	63.1	0.5	0.3	0.8	0.0	0.5	2.5	0.01	99.7
aluminat	3.3	26.0	8.6	56.1	1.2	0.1	0.6	0.0	1.2	0.1	0.02	97.3
ferrite	3.3	18.8	19.5	48.1	2.7	0.0	0.1	0.0	3.8	0.2	0.01	96.8
AC4	18.7	7.5	4.0	63.6	2.1	0.4	0.6	0.0	0.8	1.2	0.06	99.3
alite	23.0	1.1	0.4	71.4	0.9	0.1	0.4	0.0	0.3	1.5	0.00	99.0
belite	28.2	2.1	1.0	61.7	0.4	1.0	1.8	0.0	0.6	2.8	0.02	99.5
aluminat	4.9	26.4	3.1	54.7	5.8	1.2	1.4	0.0	0.1	0.4	0.08	98.6
ferrite	3.5	19.8	17.4	48.1	3.6	0.2	0.2	0.0	3.2	0.3	0.02	96.7

OPC: Klinkier cementu portlandzkiego, AC3 i AC4: klinkierzy uzyskane z popiołu. Prażone w piecu obrotowym  
 OPC: Ordinary Portland cement clinker, AC3 and AC4: clinkers from incinerated ash. Fired in the rotary kiln

4. Wnioski

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w zestawie surowcowym zmniejsza zdolność do klinkieryzacji. Fosfor lokuje się głównie w fazach krzemianowych zastępując Si w strukturze tych faz. Z rosnącą zawartością P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w klinkierze wzrasta ilość belitu kosztem alitu. Roztwór stały P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zwiększa trwałość belitu natomiast ułatwia rozpad alitu podczas chłodzenia. Amfoteryczne Al i Fe zastępują wyłącznie Si w strukturach obu faz: alitu i belitu. MgO koncentruje się w fazie ferrytowej. MgO w alicie wzrasta z ogólną ilością MgO w klinkierze. Zawartość MgO w innych fazach pozostaje praktycznie stała. Ziarna wolnego MgO występują w klinkierach zawierających więcej niż 3% MgO.



Rys. 6. MgO w fazach klinkierowych. Alit (●), belit (■), gliniano-żelazian wapniowy (▲)

Fig.6. MgO in clinker constituent minerals. Alite (●), Belite (■), Calcium Aluminoferrite (▲)

quantity at the expense of alites. Incorporation of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> increases the stability of belite structure while it promotes alite decomposition during cooling. Amphoteric Al and Fe replace exclusively Si in both alite and belite structures. MgO is concentrated in the ferrite phase. MgO in alite increases with the total amount of MgO in clinker. MgO content in other phases remains almost constant in content. Free MgO grains occurred in clinkers with more than 3.0% of MgO.

Literatura / References

- W. Gutt: High-Temperature Phase Equilibrium in the System 2CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO, *Nature*, **197**[4863], 142-143 (1963).
- M. A. Bredig: Polymorphism of Calcium Orthosilicate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**[6], 188-192(1950).
- R. Müller, J. Neubauer and F. Götz-Neunhoeffler: Effect of Phosphate-rich Raw Materials on the Crystallographic and Hydraulic Properties of Dicalcium Silicate, *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol.3, 1043-1053 (2003).
- I. Maki et al.: Impurity Distribution during Crystal Growth of Alite in Portland Cement Clinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[9] 2082-85 (1991).
- I. Maki: Formation and Microscopic Textures of Portland Cement Clinker Minerals. Part 1, *Cement-Wapno-Beton*, Vol. XI/LXXIII, 65-85(2006).
- A. P. Osokin et al.: Modified Portland cement (Monograph in Russian), p.68 (1993).
- A. Ghose and P. Barnes: Distribution of Minor Elements in Cement Clinkers - Macroscopic and Microscopic Variations, *World Cement Technology*, **11**, 441-443(1980).