

## Wpływ podawania wapienia do strefy spiekania pieca obrotowego na proces powstawania klinkieru i jego właściwości

## Influence of limestone feeding into sintering zone of rotary kiln on clinker formation and quality

### 1. Wstęp

Wzrost cen energii i regulacje Unii Europejskiej dotyczące ochrony środowiska zmuszają przemysł cementowy do dalszych badań procesu powstawania klinkieru w celu doskonalenia rozwiązań technologicznych. Teoretyczne ciepło klinkieryzacji wynosi około 1800 kJ/kg klinkieru, a dla nowoczesnych pieców z dekarbonizatorami jest zawarte w przedziale od 3000 do 3150 kJ/kg, jednak w przypadku metody mokrej jest nawet dwukrotnie większe. Jak dotychczas w Rosji 80% cementowni produkuje klinkier metodą moką, co stwarza potrzebę co najmniej poprawy ich sprawności cieplnej.

Jak wiadomo stop powstający w trakcie procesu spiekania klinkieru spełnia dwie ważne funkcje. Po pierwsze przyspiesza on proces klinkieryzacji, a po drugie powoduje powstawanie granul klinkierowych w piecu obrotowym (1-4). Wpływ właściwości stopu i uziarnienia tlenku wapniowego na syntezę alitu w klinkierze były badane w warunkach laboratoryjnych (2). Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na powstawanie alitu są właściwości stopu (lepkość i gęstość), stosunki szybkości rozpuszczania CaO i C<sub>2</sub>S oraz zjawiska likwacyjne. Zmiany tych czynników stanowią podstawę do zrozumienia różnic w przebiegu krystalizacji alitu i jego pokroju. Wykazano, że wielkość cząstek tlenku wapniowego ma duże znaczenie, porównywalne do właściwości stopu klinkierowego. Zawartość wolnego wapna zmniejsza się proporcjonalnie do spadku wymiarów CaO. Ta zależność jest słuszna także kiedy czas izotermicznego spiekania i jego temperatura wzrastają. Czas i przedział temperaturowy pomiędzy rozkładem węglanu wapniowego a powstawaniem alitu ma decydujący wpływ na wymiary i zdefektowanie, głównie porowatość, cząstek tlenku wapniowego. Doświadczenia pokazały, że bardzo drobne cząstki tlenku wapniowego mają dużą szybkość rozpuszczania w stopie i przyspieszają powstawanie alitu. W tym celu należy unikać rekrytalizacji powstałego CaO – w strefie kalcynacji pieca obrotowego, zapewniając szybki wzrost temperatury w krótkim czasie. Takie warunki są spełnione w bardzo krótkich piecach zwanych piecami „błyskawicznymi”, w których stosunek długości pieca do

### 1. Introduction

The increasing prices of energy and the regulation of the European Union concerning the environment protection forced cement industry to further studies of clinker formation in respect of more efficient processes development. The theoretical heat consumption for clinker manufacture is around 1800 kJ/kg of clinker and for modern precalciner kilns is typically from 3000 to 3150 kJ/kg of clinker, but for wet kilns even twofold more. Up to now in Russia 80% of cement plants produce clinker in wet kilns, that causes at least the necessity to improve their operation.

It is known that the melt formed during clinker sintering has two important functions. First it accelerates the reactions of clinker formation and secondly causes the nodules formation of the material in the rotary kiln (1-4). The influence of melt properties and fineness of calcium oxide on the synthesis of alite in clinker has been studied in laboratory (2). The most important factors affecting the alite formation are the properties of the melt [viscosity and density], the relations between the rate of CaO and C<sub>2</sub>S dissolution and liquation phenomena. The changes of these factors are the base for understanding the differences in alite crystallization and its habitus. It was shown that the fineness of calcium oxide has the significant importance, comparable to the properties of clinker melt. The content of free CaO drops in proportion to the decrease of calcium oxide particles dimension. This relation is valid also when the time of isothermal sintering and its temperature are increasing. The time and temperature intervals between calcium carbonate decomposition and alite formation has the decisive effect on the dimension and defects, mainly pores, of calcium oxide particles. The experiments have shown that very fine calcium oxide particles have high rate of dissolution in the melt and accelerate the alite formation. In this aim it is indispensable to avoid the recrystallization of CaO formed in calcining zone of the kiln, assuring high increase of temperature in the short time. These conditions are fulfilled in very short kilns, called "flash" kilns, in which the ratio of kiln length to diameter is equal 10 (5). In the case of wet process it is also possible to overcome the problem of CaO recrystallization

jego średnicy wynosi 10 (5). W przypadku metody mokrej jest także możliwe uniknięcie rekrytalizacji CaO i przyspieszenia reakcji tego tlenku z C<sub>2</sub>S poprzez zasilanie wapieniem pieca, bezpośrednio do strefy spiekania.

Celem tych doświadczeń było zbadanie wpływu metody zasilania pieca częścią wapienia, bezpośrednio do strefy spiekania, na powstawanie klinkieru i jego jakość. Tę metodę nazwano spiekaniem „R”.

## 2. Materiały i metody

Doświadczenia przeprowadzono w cementowni wytwarzającej klinkier metodą mokrą. Mąka surowcowa o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 była przygotowana w postaci szlamu o zawartości wody 33%. Stopień rozdrobnienia mąki odpowiadał 12,5% pozostałości na sicie R = 80 µm. Pierwszą partię szlamu wypalono w klasyczny sposób w piecu obrotowym. Natomiast podczas prażenia drugiej partii zastosowano spiekanie „R”, to znaczy że odpowiednią ilość zmielonego wapienia podano bezpośrednio do strefy spiekania pieca. Do zasilania zastosowano specjalną dyszę ze sprężonym powietrzem.

Podczas doświadczeń pobierano co dwie godziny próbki klinkieru i badano go rentgenograficznie i za pomocą mikroskopu optycznego. Wyprodukowano także cement mieląc klinkier z 5% dodatkiem gipsu do pozostałości 10% na sicie R = 80 µm i oznaczono wytrzymałość na ściskanie, zgodnie z normą EN-196-1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MIESZANINY SUROWCOWEJ, %

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MIXTURE, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
15.0	3.5	2.3	42.2	0.63	0.06	0.19

Moduł nasycenia wapnem mączki surowcowej wynosił 88,5, moduł krzemowy 2,5 a glinowy 1,5.

The lime saturation factor of raw meal was 88.5, the silica factor 2.5 and alumina factor 1.5.

## 3. Wyniki doświadczeń i dyskusja

Skład fazowy klinkierów wyprodukowanych w wyniku dwóch doświadczeń podano w tablicy 2. Klinkier otrzymany klasyczną metodą oznaczony jako 1, miał znacznie mniej alitu, a więcej belitu czego należało oczekiwać. Odwrotny skład miał klinkier 2, uzyskany metodą spiekania „R”.

Obserwacje klinkierów pod mikroskopem optycznym wykazały różnice w ich mikrostrukturze. W przypadku klasycznej technologii strefa spiekania jest bardzo długa i można oczekiwać, że cząstki tlenku wapniowego będą stosunkowo duże, po rekrytalizacji. W tych warunkach szybkość rozpuszczania C<sub>2</sub>S w stopie będzie znacznie większa niż szybkość rozpuszczania CaO i proces kryształizacji alitu będzie limitowany szybkością rozpuszczania tlenku

and accelerate the reaction of this oxide with C<sub>2</sub>S by feeding the limestone directly to the sintering zone of the kiln.

The goal of this research was to examine the influence, of the method of feeding the kiln with part of limestone directly to the sintering zone, on clinker formation and on its quality. This technology was called “R-sintering”.

## 2. Materials and methods

The experiments were realized in cement plant producing clinker with wet method. The raw meals, of chemical composition given in Table 1, were prepared in form of slurry, with water content of about 33%. Raw meal fineness represented about 12.5 residue on R = 80 µm sieve. One part of the slurry was burned in the rotary kiln in the classic manner. During the burning of the second part of slurry the R-sintering technology was applied i.e. suitable quantity of ground limestone was feeded directly to the sintering zone of the kiln. The feeding was realized by special ejector, working with compressed air.

During the experiments clinker samples were collected each two hours. Clinker was examined by X-ray method and optical microscopy. Cement was also produced by grinding clinker with 5% of gypsum addition, to 10% residue on the sieve R = 80 µm and the compressive strength was determined according to EN – 196 – 1.

## 3. Results of experiments and discussion

Phase composition of clinkers produced during two trials are presented in table 2. Clinker obtained with classic method, designated clinker 1, has much lower alite and higher belite content, as should be expected. The opposite composition has clinker 2, produced with R-sintering technology.

The examination of clinkers under optical microscope revealed the differences in their microstructures. In classic technology the sintering zone is very long and, as can be expected, the calcium oxide particles will be relatively coarse, after recrystallization. In this conditions the rate of C<sub>2</sub>S dissolution in the melt will be significantly higher than the dissolution rate of CaO and the process of alite crystallization will be limited by the kinetics of dissolution of calcium oxide. Due to the quick dissolution of C<sub>2</sub>S crystals in the clinker melt and slow diffusion of silicate tetrahedra their concentration in the melt areas adjacent to the surface of C<sub>2</sub>S crystals

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW, %

PHASE COMPOSITION OF CLINKERS, %

Clinker	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
1	49	29	9	10
2	55	23	8	10

wapniowego. W związku z szybkim rozpuszczaniem kryształów  $C_2S$  w stopie klinkierowym i wolną dyfuzją tetraedrów krzemianowych, ich stężenie w stopie w pobliżu powierzchni kryształów  $C_2S$  będzie bardzo wysokie co będzie powodowało niejednorodności w stopie klinkierowym. W tych warunkach krystalizacja alitu ulegnie spowolnieniu, gdyż stop będzie się nasycał kationami  $Ca^{2+}$  bardzo powoli. To wolne rozpuszczanie się cząstek tlenku wapniowego powoduje małą szybkość krystalizacji alitu i prowadzi do utworzenia dużych kryształów w klinkierze [rysunek 1]. Równocześnie wolne rozpuszczanie tlenku wapniowego może powodować powstawanie inkluzji w kryształach alitu. W tej sytuacji zawartość wolnego wapna w klinkierze będzie wzrastała, a alitu malała.

Zastosowanie spiekania „R” zapewni dużą reaktywność cząstek tlenku wapniowego, które szybko się rozpuszczają razem z  $C_2S$  i powstawanie alitu zachodzi z dużą szybkością. W tych

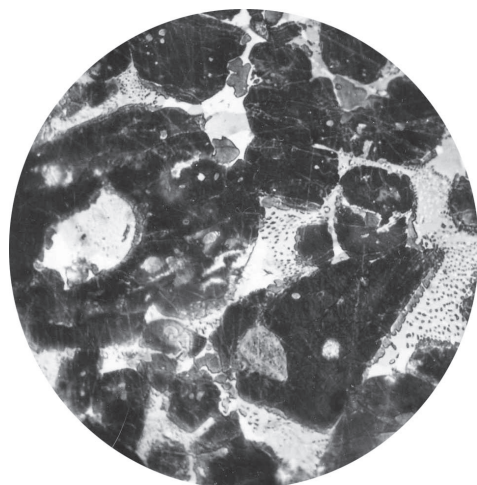
became drastically increased, which leads to the heterogeneities development in clinker liquid phase. These relations decelerates the rate of alite crystallization, because the melt became very slowly saturated with  $Ca^{2+}$  cations. This slow dissolution of calcium oxide particles causes the low rate of alite crystallization and leads to the formation of its large crystals in clinker [Fig. 1]. Simultaneously the slow dissolution of calcium oxide can conducts to the inclusions formation in alite crystals. In this situation the content of free lime in clinker is increasing and those of alite decreasing.

The application of R-sintering technology ensures the high activity of calcium oxide particles, which are dissolving quickly together with  $C_2S$  and the rate of alite formation is high. In these conditions the crystallization of alite takes place close to  $C_2S$  particles as well as in the area between crystals, occupied by the melt. It assures a more uniform microstructure of the clinker.

The quick dissolution of  $C_2S$  and  $CaO$  particles gives the high supersaturation of the melt in respect to alite, which causes the formation of small crystals of this phase [Fig. 2]. Small alite crystals increases their reaction rate with water and ensures higher strength of the mortar, chiefly after 2 days of hardening (6).

The produced clinkers differs also in their grading [Fig. 3]. The granulometric composition of clinker 2 contains much less grains smaller than 5 mm, which is favourable in industrial conditions, because it decreases the quantity of dust returned to the kiln with secondary air and increases significantly the efficiency of cooling process. The last fact is very important in case of the grate coolers and diminish significantly fall through of clinker fines and renders the air flow less dependent upon bed resistance.

In order to examine the quality of cement produced from clinker 2 this clinker was ground with 5% of gypsum in the laboratory mill and compressive strength was measured. The results are depicted in Tables 3 and 4. The results show that the quality of cement obtained from clinker 2 is good.



Rys. 1. Mikrostruktura klinkieru 1 otrzymanego klasyczną technologią

Fig. 1. Microstructure of clinker 1 produced with classic technology

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU

CEMENT PROPERTIES

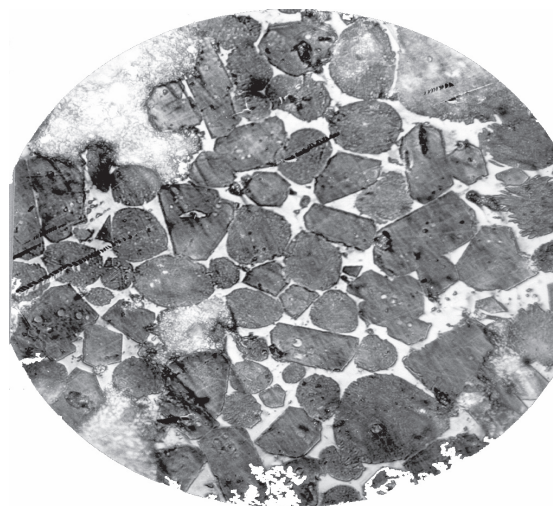
Klinkier Clinker	$R_{008}, \%$	W/C	Czas wiązania/Setting time godziny-minuty/hours-minutes	
			początek/initial	koniec/final
1	93.2	0.38	3-20	4-40
2	93.2	0.38	3-00	3-45

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW, MPa

COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTARS, MPa

Klinkier Clinker	Czas twardnienia Hardening, days			Po obróbce parą After steam curing
	3	7	28	
1	27.0	40.8	52.7	37.1
2	32.5	45.2	55.0	41.0



Rys. 2. Mikrostruktura klinkieru 2 uzyskanego w wyniku spiekania „R”

Fig. 2. Microstructure of clinker 2 produced with R-sintering technology

warunkach krystalizacja alitu zachodzi blisko cząstek  $C_2S$ , a także w obszarach pomiędzy kryształami, zajętymi przez stop. Zapewnia to bardziej jednorodną mikrostrukturę klinkieru.

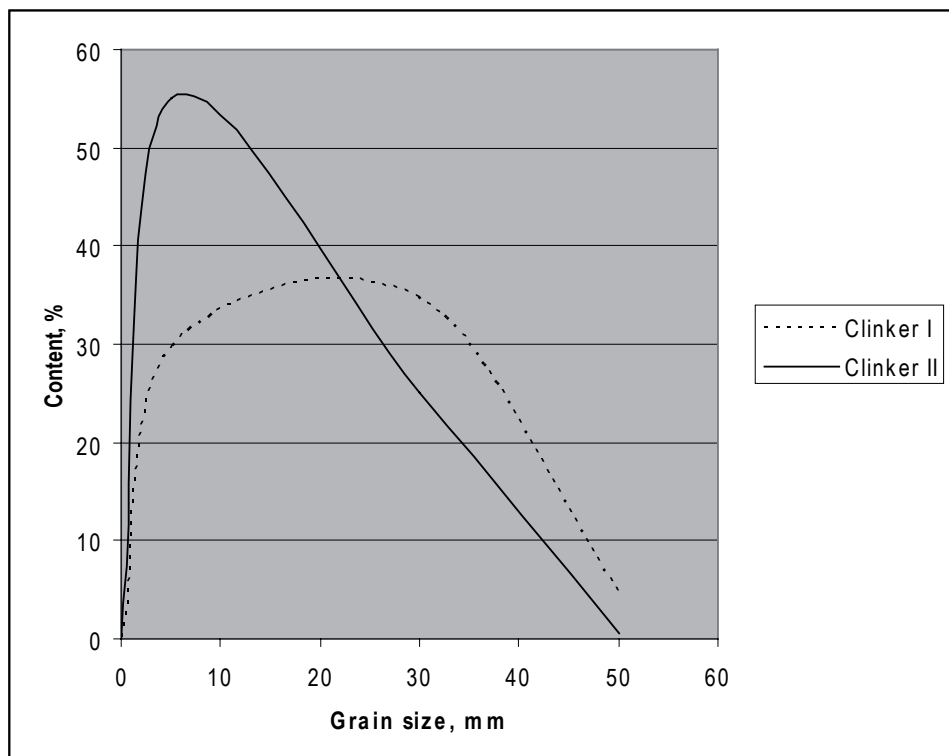
Szybkie rozpuszczanie cząstek  $C_2S$  i  $CaO$  powoduje duże przesylenie stopu w stosunku do alitu, co zapewnia powstawanie małych kryształów tej fazy [rysunek 2]. Małe kryształy alitu zwiększają szybkość ich reakcji z wodą i zapewniają większą wytrzymałość zaprawy, szczególnie po 2 dniach twardnienia.

Wyprodukowane klinkiery różnią się także uziarnieniem [rysunek 3]. W składzie ziarnowym klinkieru 2 jest znacznie mniej ziaren mniejszych od 5 mm, co jest korzystne w warunkach przemysłowych, gdyż zmniejsza to ilość pyłu zawracanego do pieca z powietrzem wtórnym i znacznie poprawia sprawność procesu chłodzenia. Ten ostatni czynnik jest bardzo ważny w przypadku chłodników rusztowych, zmniejsza znacznie przepad pyłu klinkierowego i czyni przepływ powietrza mniej zależnym od oporów warstwy materiału.

W celu sprawdzenia jakości cementu otrzymanego z klinkieru 2, klinkier ten zmielono z 5% dodatkiem gipsu w młynku laboratoryjnym i oznaczono wytrzymałość na ściskanie. Wyniki podano w tablicach 3 i 4. Te wyniki pokazują, że jakość cementu otrzymanego z klinkieru 2 jest dobra.

#### 4. Wnioski

Badania klinkieru 2 otrzymanego spiekaniem „R”, wykazało efektywność tej metody. Wapień wprowadzony do strefy spiekania ulega pełnej i szybkiej reakcji z wypalaniem w piecu materiałem. Mikrostruktura klinkieru jest prawidłowa, a małe kryształy alitu, jak również ich równomierne rozmieszczenie w ziarnach klinkierowych potwierdzają przyspieszenie krystalizacji tej fazy, a więc potwierdzają także dużą aktywność tlenku wapniowego utworzonego z wapienia podanego bezpośrednio do strefy spiekania. Spiekanie „R” zapewnia także korzystny skład ziarnowy klinkieru.



Rys. 3. Rozkład ziarnowy klinkierów 1 i 2

Fig. 3. Grain size distribution of clinkers 1 and 2

#### 4. Conclusions

The examination of clinker 2 produced with R-sintering technology shows the effectiveness of this method. Limestone introduced into the sintering zone is totally and quickly reacted with burning material in the kiln. The clinker microstructure is correct and the small alite crystals as well as their uniform distribution in clinker grains confirms the acceleration of alite crystallization, thus it confirms also the high activity of calcium oxide formed from limestone fed directly to the sintering zone. The R-sintering technology assures also the favourable grains size distribution of clinker.

#### Literatura / References

1. V. V. Timashev, The kinetics of clinker formation. The structure and composition of clinker and its phases. Proceedings of the 7<sup>th</sup> ICCC, vol. 1, p.1-3/1, Paris 1980.
2. A. P. Osokin, Y. R. Krivoborodov, E. N. Potapova, Modified Portland Cement, Moscow. – Strojizdat, 1993, p. 322 (in Russian).
3. V. Johansen, T. V. Kouznetsova, Clinker formation and new processes, 9<sup>th</sup> ICCC New-Delhi, vol. 1, p. 49-77, New Delhi 1992.
4. I. Maki, 8<sup>th</sup> ICCC, vol. 1, p. 34-54, Rio de Janeiro 1986.
5. A. Wolter, VDZ Congress 85, Influence of the kiln system on the clinker properties, p. 85, Bauverlag GMBH, Wiesbaden und Berlin 1987.
6. J. Grzymek, Die Bedeutung der äußeren Gestalt der Alitkristalle für die Erzeugung von frühhochfesten Portlandzementen, Heft 7, s. 296-302, Silikattechnik (1955).