

## Produkcja cementu belitowego z dodatkiem czerwonych szlamów i materiału odpadowego zawierającego bor

## Production of belite cement using boron and red mud wastes

**Słowa kluczowe:** zagospodarowanie odpadów, środowisko, energia, technologia

**Keywords:** waste management and disposal, environment, energy conservation, materials technology

### 1. Wprowadzenie

Ochrona środowiska naturalnego, oszczędność energii i zasobów naturalnych dla przyszłych pokoleń stanowią ważne wyzwania, z którymi musi zmierzyć się świat. Przemysł cementowy zużywa ogromną ilość energii i emituje znaczne ilości CO<sub>2</sub>, które przyczyniają się do globalnego ocieplenia zwanego efektem cieplarnianym (1). Przemysł cementowy dostarcza 5% antropogenicznego CO<sub>2</sub> jako produktu kalcynacji kamienia wapiennego, spalania paliwa w piecu, czy związanego z generowaniem energii elektrycznej (2).

Jedną z metod ograniczenia zużycia energii w produkcji cementu jest zmniejszenie modułu nasycenia (LSF) mąki surowcowej. Produkcja cementu o zmniejszonej zawartości CaO charakteryzuje się mniejszym zużyciem energii i mniejszą emisją CO<sub>2</sub> jako produktu kalcynacji wapienia (3). Zmniejszenie LSF prowadzi do zwiększenia zawartości belitu i zmniejszenia zawartości alitu (4, 5). Co więcej, belit tworzy się w niższej temperaturze niż alit.

Belit jest to krzemian dwuwapniowy (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) modyfikowany w wyniku wbudowania do struktury obcych jonów i występujący w klinkierze głównie w postaci odmiany polimorficznej β. Pod ciśnieniem normalnym C<sub>2</sub>S tworzy 5 odmian polimorficznych: α, α'<sub>H</sub>, α'<sub>L</sub>, β i γ. Struktura odmian zbudowana jest z jonów Ca<sup>2+</sup> i SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Rozmieszczenie tych jonów w strukturze jest, w przypadku odmian α, α'<sub>H</sub>, α'<sub>L</sub> i β, bardzo podobne, ale w przypadku γ-C<sub>2</sub>S znacznie się różni. C<sub>2</sub>S reaguje z wodą z niewielką szybkością, a jej udział w kształtowaniu wytrzymałości w ciągu 28 dni twardnienia jest mały, chociaż znacznie rośnie w późniejszych okresach. Po roku dojrzewania w porównywalnych warunkach wytrzymałości alitu i belitu są prawie identyczne (6).

Powstało wiele prac na temat potencjalnych możliwości wykorzystania różnych odpadów, jak na przykład popiołu z łusek ryżowych (7), osadów ściekowych (8, 9), żużli metalurgicznych (10, 11), żużli

### 1. Introduction

One of the most important issues in the world is preservation of environment, energy and natural resources for future generation. Cement industry is large energy consumer and produces high quantities of CO<sub>2</sub>, which contribute to global warming, the so-called "Greenhouse Effect" (1). About 5% of anthropogenic CO<sub>2</sub> is emitted by cement industry during the calcination of limestone, combustion of fuel in the kiln and power generation (2).

One approach to the reduction in energy consumption in the production of cements is to reduce the lime saturation factor (LSF) of the raw feed. Cement which has low lime should lead to energy saving and also to a reduction of CO<sub>2</sub> emission from the calcination of limestone (3). A reduction in LSF leads to an increase in belite content and a decrease in alite content (4, 5). In addition, dicalcium silicate is formed at lower temperature than tricalcium silicate.

Belite is dicalcium silicate (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) modified by incorporation of foreign ions and normally is in clinker present wholly or largely as β polymorph. There are five polymorphs of C<sub>2</sub>S at ordinary pressures; α, α'<sub>H</sub>, α'<sub>L</sub>, β and γ. The structures of all of them are built from Ca<sup>2+</sup> and SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ions. The arrangements of these ions are closely similar for α, α'<sub>H</sub>, α'<sub>L</sub> and β polymorphs, but somewhat different in γ-C<sub>2</sub>S. C<sub>2</sub>S reacts slowly with water, thus has low contribution to the strength during the first 28 days. But, it significantly contributes in strength development at later ages. After a year, the strength of pure alite and pure belite are about the same under comparable conditions (6).

There are many works on feasibility and applicability of various wastes reusing e.g. rice husk ash (7), sewage sludge (8, 9), metallurgical slag (10, 11), electric arc furnace steel slag (12) and municipal solid waste incineration fly ash (13), in the production of cement clinkers, and it has been stated that these wastes have

stalowniczych i pyłów z pieców łukowych (12), jak również popiołu ze spalarni śmieci (13), do produkcji klinkieru cementowego. Ustalono też, że wymienione odpady mają spory potencjał jako surowce alternatywne do produkcji cementu. Autorzy prezentowanej pracy zbadali możliwość zastosowania czerwonych szlamów (RM) pochodzących z produkcji aluminium i odpadu zawierającego bor (BW) z produkcji boru do produkcji cementu belitowego.

Czerwone szlamy są produktem ubocznym w procesie otrzymywania tlenku glinu z boksytów metodą Bayera. Światowa produkcja aluminium wynosi 15 mln ton na rok, przy zużyciu boksytu od 30 do 50 mln ton na rok, czemu towarzyszy około 30 mln t odpadowego czerwonego szlamu (14). Boksyt jest stosowany jako surowiec do produkcji cementu glinowego. Według Glassera i Zhanga czerwony szlam może również być surowcem (15) w tej technologii.

Turcja ma największe na świecie zasoby surowców zawierających bor, oceniane na 63% rezerw światowych (16). Do najczęściej występujących minerałów boru w Turcji należą: kolemanit, uleksyt i tinkal (17). Chatterjee (18) stwierdził korzystny wpływ  $B_2O_3$  na wytrzymałość betonu. Odpady zawierające bor mogą być zastosowane w technologii sztucznych kruszyw lekkich (19).

Prezentowana praca poświęcona jest utylizacji czerwonych szlamów i odpadów zawierających bor w technologii cementu belitowego. Wytworzone cementy scharakteryzowano przy zastosowaniu różnych metod (fizycznych, strukturalnych oceny właściwości mechanicznych), a wyniki dogłębnie przedyskutowano.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

Czerwony szlam zastosowany w charakterze surowca został dostarczony przez grecką firmę "Aluminum of Greece", natomiast odpad zawierający bor przez turecką firmę „Eti Holding Kirka Borax Inc.". Do produkcji cementu belitowego użyto również wapienia (LS) i łupku (S).

### 2.2. Produkcja klinkieru i cementu

Surowce zmielono, przesiano przez sito 90  $\mu\text{m}$  i zhomogenizowano. Mieszaninę surowcową pastylkowano z dodatkiem niewielkiej ilości wody. Spiekanie pastylek przeprowadzono w temperaturze 1300°C w czasie 40 minut. Zsyntezowane próbki klinkieru chłodzono na powietrzu i analizowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Następnie próbki klinkieru mielono z dodatkiem gipsu. Tak wytworzone cementy poddano badaniom. Procedurę badawczą przedstawiono na rysunku 1.

Wyniki analizy składu chemicznego surowców podano w tablicy 1. Wartości modułu nasycenia obliczono na podstawie wzorów zaczerpniętych z literatury (20). Przygotowano trzy różne mieszaniny zawierające odpowiednio 70 do 80% kamienia wapiennego, 10% łupka i 10% czerwonego szlamu. Założono takie wartości modułu nasycenia (LSF), które zapewniały zawartość belitu w klinkierach, a więc odpowiednio 87, 81 i 76, bliskie zaproponowanym przez

high potential as alternative raw materials in cement production in the present study. We investigated the possibility of red mud (RM) and boron waste (BW) derived from alumina and boron production respectively, in production of belite cement.

RM is the by-product of the manufacture of alumina from bauxite by the Bayer process. World production of aluminum is 15 million tons per year (mt/y) provided from about 30 mt/y of alumina from 50 mt/y of bauxite which gives approximately 30 mt/y of RM (14). Generally, bauxite is used for production of calcium aluminate cement as a raw material. Another possible alumina source according to Glasser and Zhang (15) could be RM.

Turkey has the biggest boron reserves in the world, amounting to 63% of the total world boron reserves (16). The most important boron ores in Turkey are colemanite, ulexite and tinkal (17). Chatterjee (18) found that  $B_2O_3$  has positive contribution on compressive strength of concrete. BWs are feasible to valorise for the production of Light Weight Aggregates (19).

In this work, we present the utilization of industrial wastes such as RM and BW in the production of belite cement. The characteristics of the final products were determined by carrying out a number of physical, structural and mechanical analyses and the results were discussed in detail.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials

RM used as a raw material was supplied by "Aluminum of Greece", Greece. BW was provided by "Eti Holding Kirka Borax Inc." Turkey. Also, limestone (LS) and shale (S) were the other major raw materials used for the production of belite cement.

### 2.2. Clinker and cement production

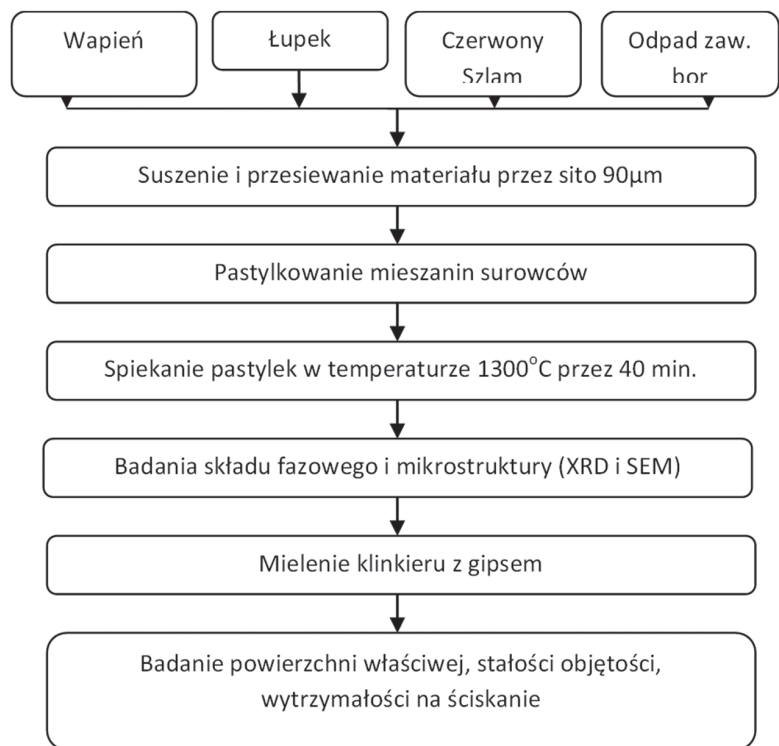
The raw materials were ground and sieved under 90  $\mu\text{m}$  and mixed well. A small amount of water was added to the mixture of raw materials and pelletized by hand. Sintering of the pellets was made at 1300°C for 40 min of soaking time. Clinkers were cooled by air and characterized by XRD. Then, clinker was mixed with gypsum. Cement obtained was tested. The procedure was summarized in Figure 1.

The chemical analysis of raw materials is presented in Table 1 and LSF, SM and AM modulus are calculated by formulas of them (20). Three different compositions of raw mixes, in the range of 70 to 80% (LS), 10% (S) and 10% (RM) were prepared by taking into account the low LSF values which should assure high belite content in cement. Thus three LSF level was used 87, 81, 76 near to the proposed by Chatterjee (18), whereas typical LSF values for Portland cement are in the range 0.92-0.98 (21). The depletion in  $CaCO_3$  content reduces the energy demand by 15-20% for a LSF of 80-85% and allows satisfactory clinker formation at lower clinking temperatures by 100-150°C (1).

(18). Typowy zakres wartości tego modułu w klinkierach cementu portlandzkiego wynosi 0.92-0.98 (21). Zmniejszenie zawartości CaCO<sub>3</sub> powoduje zmniejszenie zapotrzebowania na energię o 15-20% przy wypalaniu mieszaniny surowcowej o module LSF w zakresie 80-85% i pozwala na wypalenie klinkieru w niższej o 100-150°C temperaturze (1).

W celu ustalenia wpływu dodatku boru na właściwości cementu belitowego wprowadzono do mieszaniny surowcowej materiał odpadowy zawierający bor. Sporządzono trzy mieszaniny, które oznaczono odpowiednio jako RM I (0% BW), RM II i RM III, z 5% i 10% dodatkiem. Składy tych mieszanin, wraz z obliczonymi wartościami modułu krzemowego (SM), glinowego (AM) oraz nasycenia (LSF) przedstawiono w tablicy 2.

W celu wyznaczenia odpowiedniej temperatury klinkierowania przeprowadzono badanie wskaźnika spiekalności na podstawie zawartości niezwiązanego tlenku wapnia. Mieszaniny surowcowe wysuszono, zmielono w planetarnym młynku laboratoryjnym, pracującym w obiegu zamkniętym i przesiano przez sito 90 μm. Próbkę mąki surowcowej (ok. 100 g) pastylkowano i spiekano w temperaturze 1300°C



Rys. 1. Schemat procedury badawczej

Tablica 1 / Table 1

#### SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW

#### CHEMICAL COMPOSITION OF MATERIALS

| Składnik Material | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO   | Strata prażenia LOI |
|-------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------|---------------------|
| LS                | 1.30                           | 50.69 | 7.22             | 1.02                           | 0.00             | 0.10              | 0.00                          | 0.20             | 0.92  | 40.00               |
| S                 | 18.03                          | 1.59  | 70.85            | 3.70                           | 0.00             | 0.41              | 0.00                          | 1.72             | 0.57  | 2.13                |
| RM                | 19.90                          | 12.40 | 10.70            | 43.00                          | 5.16             | 4.73              | 0.00                          | 0.00             | 0.19  | 9.04                |
| BW                | 1.64                           | 15.21 | 17.27            | 0.40                           | 0.04             | 5.52              | 11.84                         | 0.96             | 15.18 | 31.79               |

Tablica 2 / Table 2

#### SKŁAD CHEMICZNY I MODUŁY MĄKI SUROWCOWEJ

#### COMPOSITION AND MODULUS OF RAW MEALS

| Mąka surowcowa Raw meal | LS % | S % | RM % | BW % | SM   | AM   | LSF   | HM   |
|-------------------------|------|-----|------|------|------|------|-------|------|
| RM I                    | 80   | 10  | 10   | 0    | 1.39 | 0.83 | 87.38 | 0.73 |
| RM II                   | 75   | 10  | 10   | 5    | 1.44 | 0.83 | 81.30 | 1.64 |
| RM III                  | 70   | 10  | 10   | 10   | 1.50 | 0.84 | 75.56 | 1.54 |

w tyglach platynowych w czasie 40 minut. Po wyjęciu z pieca próbki poddawano szybkiemu chłodzeniu powietrzem. Szybkie chłodzenie jest ważne w celu osiągnięcia odpowiedniej reaktywności cementu belitowego (22).

Spiekalność mieszanin surowcowych oceniano na podstawie zawartości niezwiązanego tlenku wapnia w klinkierach spiekanych w określonej, w podany wyżej sposób, temperaturze. Spiekane pastylki rozdrabniano i oznaczano, metodą glikolową, zawartość

In order to investigate the effect of BW on the properties of belite cement, BW was added to the raw mix and three mixes were produced named as RM I (0% BW), RM II and RM III, with 5% and 10% respectively. The raw mixes composition of RM I, RM II and RM III, and calculated silicate modulus (SM), aluminate modulus (AM) as well as LSF are presented in Table 2.

In order to determine the appropriate clinking temperature, burnability was tested using free lime method. The raw mixes were dried and ground in laboratory ring mill working in closed circuit and separated on 90 μm sieve. About 100 g of hand pelletized raw meal samples were then sintered at 1300°C in platinum crucibles for 40 minutes. Fast cooling by air quenching directly of kiln discharge after burning was applied. Rapid cooling is one of the critical parameters required to produce reactive belite cement (22).

The burnability of raw mixes was evaluated on the basis of free lime content in clinkers sintered at the above mentioned temperature

niezwiązanego CaO (23). Temperaturę 1300°C uznano, na podstawie zawartości CaO wynoszącej 0.21%, za najniższą umożliwiającą syntezę klinkieru belitowego.

Następnym etapem badań była synteza materiału w ilości 2500 g z każdej partii mieszanki surowcowej. Klinkier mielono, po ochłodzeniu, z dodatkiem gipsu (5% masy) aby otrzymać cementy belitowe.

### 2.3. Metody

Skład fazowy klinkieru określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (aparatura XRD-Rigaku Rint 2000, promieniowanie Cu-K $\alpha$ ). Powierzchnia właściwa cementów mierzona metodą Blaine'a wynosiła 316-317 m<sup>2</sup>/kg. Wytrzymałość na ściskanie badana była według przepisów normy EN196-1 (24) po 28 dniach twardnienia, czas wiązania i stałość objętości określano według normy EN196-3 (25).

### 3. Wyniki i podsumowanie

Na rysunku 2 pokazano dyfraktogramy spieków klinkierowych RM I, RM II i RM III wypalanych w temperaturze 1300°C. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w spiekach są:  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>A, portlandyt i braunmilleryt, przy niewielkiej ilości

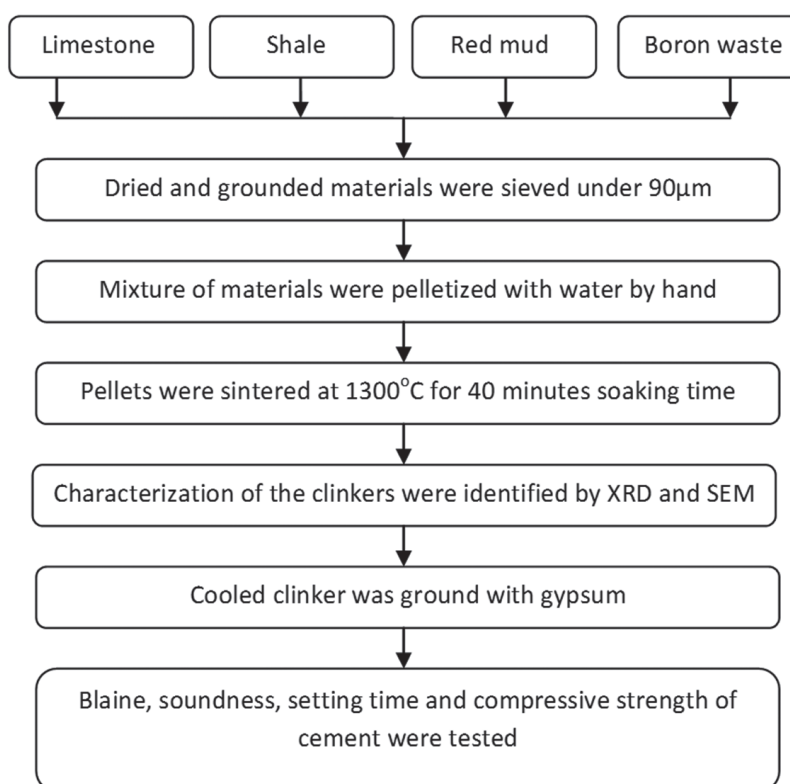
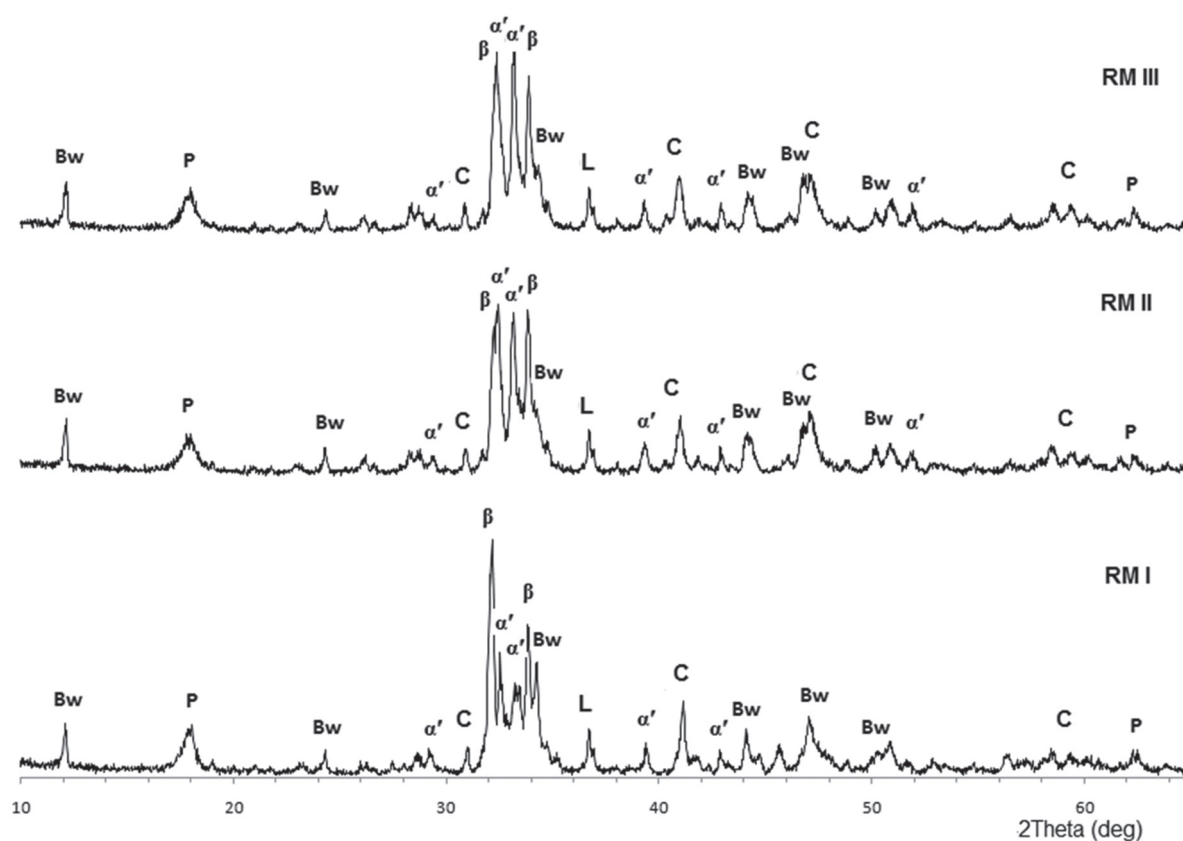


Fig. 1. Flow sheet of experiment



Rys. 2. Dyfraktogramy klinkierów RM I, RM II i RM III,  $\beta$ :  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, Bw: Braunmilleryt, P: Portlandyt,  $\alpha'$ :  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, C : C<sub>3</sub>A, L : niezwiązany CaO

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of RM I, RM II and RM III,  $\beta$ :  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, Bw: Brownmillerite, P: Portlandite,  $\alpha'$ :  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, C : C<sub>3</sub>A, L : free CaO

Tablica 3 / Table 3

WŁASCIWOŚCI FIZYKOMECHANICZNE CEMENTÓW

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PRODUCED CEMENTS

|        | Wytrzymałość na ściskanie<br>Compressive strength, MPa |     |     |      | Stołość objętości<br>Soundness<br>Mm | Wodożądność<br>Water demand<br>% | Początek wiązania<br>Initial setting time,<br>min | Koniec wiązania<br>Final setting time,<br>min | Powierzchnia właściwa<br>Blaine<br>g/cm <sup>2</sup> |
|--------|--|-----|-----|------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|--|
|        | 1d   | 2d  | 7d  | 28d  |                                      |                                  |   |   |  |
| RM I   | 0.9  | 1.6 | 4.8 | 37.2 | 2.1                                  | 21.8                             | 155   | 215   | 3170   |
| RM II  | 0.7  | 1.4 | 2.1 | 39.8 | 2.1                                  | 21.8                             | 130   | 220   | 3150   |
| RM III | 0.7  | 1.3 | 2.4 | 43.3 | 2.1                                  | 21.8                             | 140   | 210   | 3160   |

niezwiązanego CaO. Nie ma odmiany  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, której obecność w cementach belitowych jest niepożądana (25). Bor wprowadzony z materiałem odpadowym ustabilizował odmiany polimorficzne  $\alpha'$  i  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Dodatek materiału odpadowego zawierającego bor zwiększył intensywność pików fazy  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w zakresie kątowym 32°-36° w próbkach RM II i RM III. Można też zauważyć pewien spadek intensywności pików braunmillerytu w zakresie kątowym 12°-24° i 44°-52°.

Zwiększenie zawartości fazy C<sub>2</sub>S powyżej 50% osiągnięto w przypadku próbki RM III. Wprowadzenie boru do zestawu zwiększyło, przy małej zawartości CaO, udział fazy C<sub>2</sub>S do 54.36%. Ale zwiększony dodatek czerwonego szlamu nie wpłynął w sposób znaczący na zawartość fazy C<sub>3</sub>A w próbkach RM III, w porównaniu z pozostałymi materiałami.

Właściwości fizyczne cementów podsumowano w tablicy 3. Czasy wiązania cementów RM II i RM III są krótsze niż cementu RM I, ze względu spowolnioną hydratację odmian polimorficznych  $\beta$  i  $\alpha'$  belitu. Typową cechą cementów belitowych jest też niska wytrzymałość wczesna (29). Należy zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania cementu RM III była wyższa niż dwóch pozostałych cementów.

Opóźnione wiązanie i niska wytrzymałość wczesna wynikają niewątpliwie z obecności fazy C<sub>2</sub>S, która nie przyczynia się w sposób znaczący do wzrostu wytrzymałości w ciągu pierwszych siedmiu dni twardnienia. Jednakże po dłuższym okresie dojrzewania faza ta zapewnia zadowalającą wytrzymałość. Ale za to synteza belitu wymaga mniejszego nakładu energii niż synteza alitu, co wynika pośrednio z mniejszej zawartości CaO (30).

Wyniki podane w tablicy 3 wykazują, że otrzymane cementy belitowe spełniają wymagania dla klasy 22.5 według normy EN14216 (31). Zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak też stołość objętości mieszczą się w granicach wyznaczonych przez tę normę.

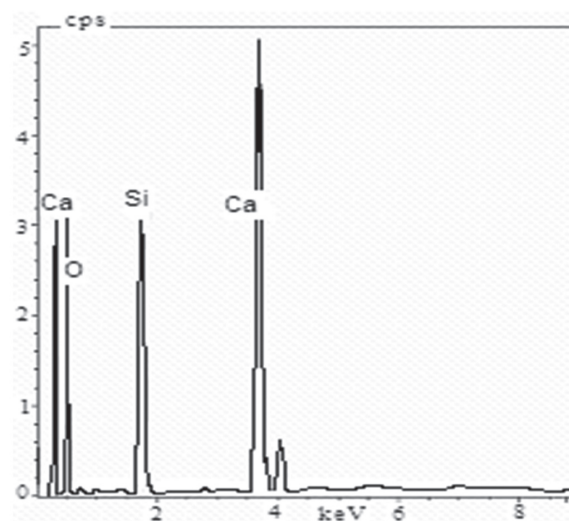
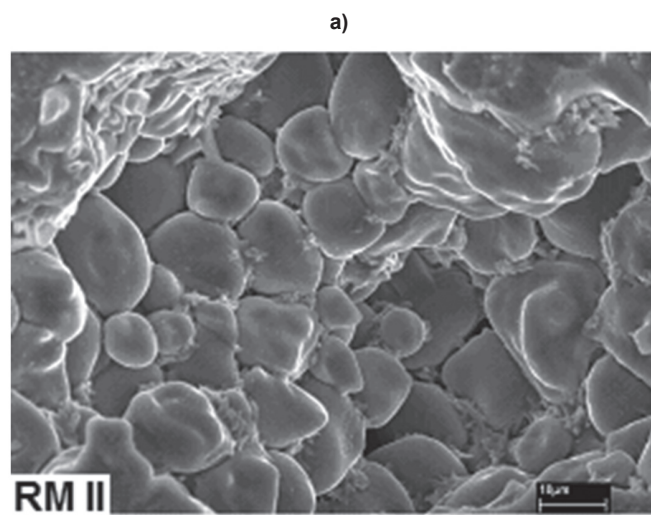
Obserwacje mikrostruktury w mikroskopie skaningowym wykazują wysoki udział krzemianu dwuwapniowego w badanych klinkierach (rysunek 3).

**4. Wnioski**

Na podstawie wyników badań można sformułować następujące wnioski:

determination. The sintered pellets were ground and analyzed by the ethylene glycol in order to obtain the free CaO content in the final products (23). On the basis of free lime results (0.21%), 1300°C was identified as possible lowest temperature of belite clinker burning.

The next step was to prepare the higher amount of samples namely 2500 g for each raw meal. Finally the cooled clinker was ground with gypsum (5% by mass) to produce belite cement.



Rys. 3. Mikrostruktura klinkieru pod mikroskopem skaningowym: a; RM i mikroanaliza rentgenowska ziarna klinkieru

Fig. 3. SEM images of clinker: a; RM I (EDX of A)

Czerwone szlamy z przeróbki boksytów i materiały odpadowe z produkcji związków boru mogą być użyte jako składniki mieszanki surowcowej do syntezy klinkieru cementu belitowego – jest to sposób na zagospodarowanie tych odpadów.

Do sporządzenia zestawu surowcowego zastosowano znaczną ilość czerwonych szlamów z przeróbki boksytów i materiałów odpadowych z produkcji związków boru wprowadzając je w ilości od 10 do 20% masy i zastępując w ten sposób tradycyjne materiały, co przyniosło korzystną modyfikację technologii cementu belitowego.

Dodatek 5% i 10% materiału odpadowego z produkcji związków boru, jak również szybkie chłodzenie klinkieru sprzyjało stabilizacji odmiany polimorficznej  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S. Tak wyprodukowany cement belitowy okazał się materiałem aktywnym, osiągającym zadowalającą wytrzymałość po 28 dniach twardnienia.

Cementy belitowe wytworzone z klinkierów z dodatkiem materiałów odpadowych (czerwone szlamy z przeróbki boksytów i odpady z produkcji związków boru) - RMI, RMII i RMIII spełniają wymagania normy EN14216 odnoszącej się do cementów klasy 22.5 w zakresie takich właściwości jak stałość objętości, czas wiązania, wodozgodność i wytrzymałość na ściskanie. Wyniki potwierdzają pośrednio przydatność zastosowanych odpadów do produkcji cementu belitowego.

## Literatura / References

1. C. D. Popescu, M. Muntean, J. H. Sharp, *Cem. Concr. Compos.*, **25**, 689-693 (2003).
2. E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, L. Ozawa, *Annu. Rev. Energy Env.*, **26**, 303-329 (2001).
3. R. I. Iacobescu, D. Koumpouri, Y. Pontikes, G. N. Angelopoulos, *Ceram. Silik.*, **57**, 2, 126-132 (2013).
4. C. D. Lawrence, In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4<sup>th</sup> ed., p. 421-470, Arnold, London 1998.
5. J. H. Sharp, C. D. Lawrence, *Adv. Cem. Res.*, **11**, 3-13 (1999).
6. H. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, UK 1990.
7. V. I. E. Ajije, C. A. Okeke, F. C. Akigwe, *Bioresour. Technol.*, **73**, 1, 37-39 (2000).
8. J. R. Pan, C. Huang, S. Lin, *Water Sci. Technol.*, **50**, 9, 183-188 (2004).
9. T. Onaka, *Water Sci. Technol.*, **41**, 8, 93-98 (2000).
10. P. E. Tsakiridis, G. D. Papadimitriou, S. Tsivilis, C. Koroneos, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 2, 805-811 (2008).
11. C. Shi, C. Meyer, A. Behnood, *Resour. Conserv. Rec.*, **52**, 10, 1115-1120 (2008).
12. R. I. Iacobescu, Y. Pontikes, D. Koumpouri, G. N. Angelopoulos, *Cem. Concr. Comp.*, **44**, 1-8 (2013).
13. N. Saikia, S. Kato, T. Kojima, *Waste Manage.*, **27**, 9, 1178-1189 (2007).
14. S. Chandra, William Andrew Publishing, Noyes, p. 292, 1997.
15. F. P. Glasser, L. Zhang, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1881-1886 (2001).
16. T. Kavas, *Build. Environ.*, **41**, 1779-1783 (2006).
17. R. Boncukcuoglu, O. İçelli, S. Erzenoğlu, M. M. Kocakerim, V. Tosunoğlu, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1082-1087 (2005).
18. A. K. Chatterjee, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 1213-1225 (1996).

## 2.3. Methods

In order to identify the phase composition of clinker after burning the XRD method (XRD-Rikagu Rint 2000 Series and Cu-K $\alpha$  radiation was used). Blaine method for the fineness of the produced cements determination was used, which was between 316-317 cm<sup>2</sup>/kg. The compressive strength was determined in accordance with EN196-1 (24) after 28 days whereas setting time and soundness were examined according to EN196-3 (25).

## 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the results of XRD patterns of RM I, RM II and RM III sintered at 1300°C. The main phases identified are  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>A, portlandite, brownmillerite and low content of free lime: CaO. Moreover the absence of  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S which has no hydraulic properties, thus its presence in BPCs is undesirable (25). Boron from BW addition caused the polymorphs stabilization of  $\alpha'$  and  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. The BW addition increase the intensity of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S phase  $\alpha'$  peaks are increasing too, especially in the range of 32°-36° in RM II and RM III. Furthermore a low decrease in intensities of brownmillerite peaks at 12°-24° and 44°-52° is also seen.

The growth of the C<sub>2</sub>S phase over 50% has been successfully achieved in RM III. BW addition and low LS ratio enhanced the C<sub>2</sub>S phase ratio to 54.36% wt. But C<sub>3</sub>A phase was not significantly affected with the addition of RM compared to other phases examined.

The physical properties of cements are depicted in Table 3. Initial setting time of RM II and RM III are below that of RM I because  $\beta$  and  $\alpha'$  polymorphs are slow hydration phases. On the other hand low early compressive strength are a typical property for belite cements (29). After 28 days, compressive strength of RM III was higher than that of two remaining cements.

Nevertheless slow setting and low early compressive strength are caused by C<sub>2</sub>S which does not contribute much to cement strength development during the first seven days of hardening. However, at later period of curing this phase is assuring good strength.  $\beta$  belite production uses less energy in comparison with alite phase due to its lower lime content (30). The results given in Table 3, are fulfilling the physical requirements for the class 22.5 according to EN14216 (31). The compressive strength and soundness obtained in these experiments are within the acceptable limits of aforementioned standard.

The microstructure of clinkers analyzed under SEM is showing the high share of dicalcium silicate in clinkers (Fig. 4a and b).

## 4. Conclusions

The following conclusions can be drawn based on the experimental results. The wastes such as RM and BWs can be used as a component of raw mixes for manufacturing belite cement, which production can be a solution to decrease the amount of these wastes.

19. T. Kavas, A. Christogerou, Y. Pontikes, G. N. Angelopoulos, J. Hazard. Mater., **185**, 1381-1389 (2011).
20. J. I. Bhatti, F. G. Miller, S. H. Kosmatka, Innovation in Portland Cement Manufacturing, p. 73, 2004.
21. D. E. Macphee, E. E. Lachowski, In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4<sup>th</sup> ed., p. 118, Arnold, London 1998.
22. A. K. Chatterjee, Cem. Concr. Res., **26**, 1227-1237 (1996).
23. K. G. Kolovos, Cem. Concr. Comp., **28**, 133-143 (2006).
24. EN-196-1. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. BSI, London, UK 2005.
25. EN-196-3. Methods of testing cement- Part 3: Determination of setting times and soundness. BSI, London, UK 2005.
26. K. Morsli, A. G. Torre, M. Zahir, M. A. G. Aranda, Cem. Concr. Res., **37**, 639-646 (2007).
27. V. K. Peterson, Diffraction investigations of Cement Clinker and Tricalcium Silicate Using Rietveld Analysis. University of Technology, Sidney, PhD Thesis, (2003) see <http://epress.lib.uts.edu.au/dspace/bitstream/handle/2100/328/02chapter1to4.pdf?sequence=2>. (accessed 30/03/2013).
28. S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul, K. Raina, J. Mater. Sci., **14**, 1554-1566 (1979).
29. R. I. Iacobescu, D. Koumpouri, Y. Pontikes, R. Saban, G. N. Angelopoulos, J. Hazard. Mater., **196**, 287- 294 (2011).
30. F. J. Tang, United States Patent 5509962, May 1994.
31. EN 14216. Cement – Composition, specifications and conformity criteria for very low heat special cements. BSI, London, UK 2004.

A significant amount of boron and RM wastes from 10% to 20% by mass was applied for raw meal production, replacing commonly used raw materials, having very positive impact on belite cement production.

The addition of 5% and 10% by mass of BW and the fast cooling process promoted  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S formation. The produced belite cement is reactive and is assuring good strength after 28 days.

The physical properties such as soundness, setting time, water demand and compressive strength of produced samples of belite cements (RMI, RMII and RMIII) are fulfilling the requirements for cement Class 22.5 in EN14216. The experimental results obtained from this study indicate that BW and RM can be used in the production of belite cements.

## Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to TUBITAK/TURKEY and GSRT/GREECE bilateral project which collectively funded this study (project 105M330). The authors also thanks to Mr. Dr. Asım Olgun, Mr. Dr. Yiannis Pontikes and Mrs. Sümeray Koyaş Şahin for their kind contribution to this study.

## Przemysłowe Systemy Ochrony Powietrza ODPYLANIE - FILTRACJA - NEUTRALIZACJA



Oferujemy kompleksowe rozwiązania  
w zakresie ochrony powietrza  
dla branży cement - wapno - kruszywa



Dowiedz się więcej na [www.instalfilter.pl](http://www.instalfilter.pl)