

Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego

Przedmiotem wynalazku jest zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego.

Wiadome jest z praktyki przemysłowej i wielu publikacji np. W. Brylicki i in., pt. Technologia budowlanych materiałów wiążących. Cement, WSiP, Warszawa 1983, M. Gawlicki i in., pt. Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań. Red. J. Małolepszy, Wydawnictwo AGH, Kraków 2008, że do produkcji klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się surowce zapewniające uzyskanie namiaru surowcowego o odpowiednich relacjach pomiędzy zawartościami CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Złoża surowców, których skład chemiczny byłby zbliżony do pożądanego składu namiaru surowcowego są rzadkością. Konieczne jest więc komponowanie go z kilku składników. Jako podstawowe surowce stosuje się zwykle wapienie wprowadzające do zestawu surowcowego tlenek wapnia oraz wapienno-ilaste margle, które oprócz tlenku wapnia wprowadzają do zestawu surowcowego głównie tlenki krzemu i glinu.

Ponadto stosuje się surowce korygujące, stanowiące dodatkowe źródło tlenków krzemu, glinu i żelaza np. surowce naturalne takie jak gliny, piaski, łupki, czy też ubogie rudy żelaza. Również materiały odpadowe, głównie pochodzenia przemysłowego, m.in. popioły lotne, żużle i pyły hutnicze oraz odpady pogórnictwa są używane jako surowce do produkcji klinkieru portlandzkiego.

Znany jest z opisu patentowego PL162748 B1 zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego składający się z kamienia wapiennego, gliny lub margli i żużla konwertorowego zawartego w zestawie w ilości 0,3 – 20% masowych.

Znany jest z publikacji W. Nocuń-Wczelik, B. Trybalska, B. Skobel, pt. „Synteza klinkieru cementu portlandzkiego z udziałem wapienno-ilastego materiału odpadowego”, Materiały Ceramiczne, Tom 62, Nr 1, 2010, składnik korygujący namiar surowcowy do produkcji klinkieru

cementu portlandzkiego, w postaci materiałów odpadowych towarzyszących złożom margli tj. zwietrzliny z leja krasowego, dodawany w ilości 4% lub 8% masowych.

W publikacji C.H.K. Lam, J.P. Barford oraz G. McKay pt. „Utilization of Incineration Waste Ash Residues in Portland Cement Clinker”, Chemical Engineering Transactions 21, 2010, opisano sposób laboratoryjnego wypalania klinkieru portlandzkiego z różnymi dodatkami odpadów niebezpiecznych tj. popiołów lotnych i dennych ze spalania odpadów komunalnych, jak również ze spalania osadów komunalnych w ilości 2%, 4% i 8%, które jednak nie przyniosły zadawalających rezultatów.

Znane jest także użycie w produkcji klinkieru cementu portlandzkiego odpadowego szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego, jako częściowego zamiennika gliny, opisane przez Z. Xie oraz Y. Xi w publikacji “Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement”, Materials and Structures, Volume 35, Issue 8, September 2002.

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię oraz wyczerpywanie się zasobów jej tradycyjnych nośników i towarzyszący ich zużyciu wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, powodują zwiększenie zainteresowania wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych.

W ostatnich latach na całym świecie prowadzone są m.in. badania, mające na celu efektywne i ekonomicznie opłacalne zwiększenie wykorzystania biomasy do produkcji energii.

Biomasa jest tańszym paliwem niż paliwa kopalne. Korzyści z zastąpienia paliw kopalnych biomasą wynikają również z faktu, iż biomasa jest traktowana jako paliwo bezemisyjne. Tworząc bilans antropogenicznej emisji dwutlenku węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach, w których spalane są paliwa kopalne i biomasa, całkowitą masę emitowanego dwutlenku węgla można pomniejszyć o masę dwutlenku węgla powstałego w wyniku spalania biomasy.

Zwykle biomasa jest spalana lub współspalana z węglem w kotłach fluidalnych, do których wprowadzany jest również piasek kwarcowy, wspomagający mieszanie paliw. Proces spalania odbywa się w zawieszynie w temperaturze około 850°C, co ogranicza emisję tlenków azotu, oraz erozję i korozję wykładziny ogniotrwałej kotłów. Ubocznymi stałymi produktami spalania są popioły lotne oraz odpady denne. Odpady denne to drobnoziarnisty materiał, który stanowi około 20% masy stałych ubocznych produktów spalania biomasy w kotłach fluidalnych i których podstawowym składnikiem jest piasek kwarcowy.

W zależności od rodzaju biomasy oraz technologii spalania, odpady powstałe po spalaniu biomasy mają bardzo zróżnicowane oraz zmienne składy chemiczne i właściwości, co czyni je trudnymi do zagospodarowania. Odpady ze spalania paliw w kotłach fluidalnych nie spełniają wymagań norm PN-EN 197-1 oraz PN-EN 206 i nie mogą być wykorzystywane jako składniki cementów powszechnego użytku, ani jako dodatki do betonu. Najbardziej aktualne informacje o wspomnianych odpadach stanowiły i stanowią temat corocznych konferencji organizowanych przez Polską Unię Ubocznych Produktów Spalania. Informacje o popiołach fluidalnych zawiera między innymi monografia K. Rajczyk pt. „Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetniania” Wydawnictwo ICI MB, Opole 2012 oraz monografia J. Hycnar pt. „Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych”, Wydawnictwo Górnicze, Katowice 2006. O wykorzystaniu biomasy jako paliwa traktuje natomiast monografia T. Mirowski, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk pt. „Energetyczne wykorzystanie biomasy”, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2018.

Istota zestawu surowcowego do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, zawierającego naturalne wapienie w ilości ponad 75% masowych, surowce odpadowe pochodzenia przemysłowego w ilości do 25% masowych oraz krzemonośny surowiec korygujący, charakteryzuje

się tym, że krzemonośny surowiec korygujący stanowi odpad denny ze spalania i współspalania biomasy w kotłach fluidalnych, który jest zawarty w zestawie surowcowym w ilości do 8% masowych i który zawiera masowo: od 70 do 90% SiO_2 , od 5 do 10% CaO , od 3 do 10% Al_2O_3 , od 1 do 5% Fe_2O_3 , do 1% SO_3 , do 0,5% Cl , a straty prażenia stanowią od 1 do 5% masowych, przy czym co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, według wynalazku, zawiera jako krzemonośny surowiec korygujący odpad denny powstały ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych. Podstawowym składnikiem odpadu dennego jest piasek kwarcowy stanowiący od 70 do 90% masy odpadu, dlatego z powodzeniem może on pełnić rolę krzemonośnego surowca korygującego w zestawie, co umożliwia zagospodarowanie tego odpadu i jednocześnie pozyskanie taniego zamiennika surowcowego.

Właściwości użytkowe cementów powszechnego użytku spełniających wymagania normy PN-EN 197-1, wytwarzanych z klinkierów portlandzkich uzyskiwanych z namiarów surowcowych zawierających odpady denne nie wykazują istotnych różnic w porównaniu z właściwościami cementów otrzymywanych z klinkierów portlandzkich produkowanych z tradycyjnych namiarów surowcowych (kamień wapienny i margiel) oraz namiarów zawierających naturalny piasek kwarcowy.

Ponadto zastosowanie odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych jako surowca korygującego niedomiar SiO_2 w namiarze surowcowym do wytwarzania klinkieru portlandzkiego poprawia spiekalność namiaru surowcowego w stosunku do spiekalności namiaru, w którym jako surowiec korygujący niedomiar SiO_2 stosowany był naturalny piasek kwarcowy. Poprawa ta wynika z obecności alkaliów w odpadzie dennym oraz jest konsekwencją zmian strukturalnych (przemiany polimorficznej SiO_2 zachodzącej w temperaturze 573°C), powodujących zmiany gęstości dwutlenku krzemu.

Przedmiot wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach jego realizacji.

Przykład 1

Zestaw surowcowy przeznaczony do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, składa się z:

81,0% masowych naturalnego wapienia

6,4% masowych żużla stalowniczego

5,7% masowych popiołów lotnych z węgla brunatnego

6,9% masowych odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych, który zawiera:

83,31% masowych SiO_2

7,38% masowych CaO

4,80% masowych Al_2O_3

2,07% masowych Fe_2O_3

0,33% masowych SO_3

0,01% masowych Cl ,

a straty prażenia stanowią 2,10% masowych.

Co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Przygotowano referencyjny zestaw surowcowy, w którym jako krzemonośny surowiec korygujący zastosowano naturalny piasek kwarcowy. Następnie oznaczono wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (spiekalności) namiaru surowcowego wg metody opracowanej przez Musikasa, Blaise i Tiedreza dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny oraz dla referencyjnego zestawu surowcowego.

Wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (ZK) obliczono ze wzoru:

$$ZK = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6}$$

w którym:

$C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ i C_6 oznaczają zawartość niezwiązanego CaO w odpowiednio przygotowanych próbkach namiaru surowcowego prażonych przez 20 minut w temperaturze wynoszącej odpowiednio: 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C.

Przeprowadzone badania wykazały, że ZK referencyjnego zestawu surowcowego wynosi 2,6, natomiast dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny ZK wynosi 2,8, a więc wartość wskaźnika wzrosła o ponad 7%, co świadczy o lepszej spiekalności zestawu surowcowego według wynalazku.

Porównano także podstawowe cechy użytkowe cementów, przygotowanych z klinkieru portlandzkiego wytworzonego z referencyjnego zestawu surowcowego (R 1) oraz klinkieru portlandzkiego wytworzonego z zestawu surowcowego zawierającego odpad denny (D 1). Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		Czas wiązania, min		Stażność objętości, mm
	po 2 dniach	po 28 dniach	początek	koniec	
R 1	17,5	42,5	165	305	0,0
D 1	18,2	44,4	150	285	0,0

Przykład 2

Zestaw surowcowy przeznaczony do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, składa się z:

81,0% masowych naturalnego wapienia

8,4% masowych żuźla stalowniczego

7,5% masowych popiołów lotnych z węgla brunatnego

3,1% masowych odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych, który zawiera:

83,31% masowych SiO_2

7,38% masowych CaO

4,80% masowych Al_2O_3

2,07% masowych Fe_2O_3

0,33% masowych SO_3

0,01% masowych Cl ,

a straty prażenia stanowią 2,10% masowych.

Co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Przygotowano referencyjny zestaw surowcowy, w którym jako krzemonośny surowiec korygujący zastosowano naturalny piasek kwarcowy. Następnie oznaczono wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (spiekalności) namiaru surowcowego dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny oraz dla referencyjnego zestawu surowcowego jak w przykładzie 1.

Przeprowadzone badania wykazały, że *ZK* referencyjnego zestawu surowcowego wynosi 2,6, natomiast dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny *ZK* wynosi 2,7, a więc wartość wskaźnika wzrosła o około 4%, co świadczy o lepszej spiekalności zestawu surowcowego według wynalazku.

Porównano także podstawowe cechy użytkowe cementów, przygotowanych z klinkieru portlandzkiego wytworzonego z referencyjnego zestawu surowcowego (R 1) oraz klinkieru portlandzkiego

wytworzonego z zestawu surowcowego zawierającego odpad denny (D 1).

Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		Czas wiązania, min		Stołość objętości, mm
	po 2 dniach	po 28 dniach	początek	koniec	
R 1	17,5	42,5	165	305	0,0
D 1	17,9	43,7	155	290	0,0