

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246927 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431077**

(22) Data zgłoszenia: **2019.09.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.03.22 BUP 06/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.31 WUP 13/2025**

(51) MKP:

**C04B 18/14** (2006.01)

**C04B 7/147** (2006.01)

**C04B 7/19** (2006.01)

**C04B 7/38** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO  
USŁUGOWO HANDLOWE EKO-ENERGIA  
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ZBIGNIEW GRABOWSKI, Kraków, PL  
ZBIGNIEW WZOREK, Niepołomice, PL  
KATARZYNA MATUSZCZYK, Kraków, PL  
CZESŁAW BALAK, Kraków, PL  
TOMASZ BARAN, Klucze-Bydlin, PL  
PAWEŁ PICHNIARCZYK, Bibice, PL  
SZYMON HATAŁSKI, Kleszczów, PL  
PIOTR RADOMSKI, Kraków, PL  
MACIEJ RERUTKO, Kraków, PL  
ANNA NOWAK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Maciej Czarnik, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych**

**PL 246927 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych.

Odżelazione żużle stalownicze według wynalazku stanowią kompleksowy dodatek do zestawu surowcowego zawierającego odpowiednio dobrane surowce naturalne lub odpadowe w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Odżelaziany żużel stalowniczy wytworzony z odpadowych żużli stalowniczych powstałych w toku procesu schładzania i procesu separacji hydraulicznej zostaje poddany wydzieleniu frakcji żelazonośnej poprzez odpowiedni dobór mocy pola magnetycznego. Żużle stalownicze gromadzą się na powierzchni ciekłej stali w procesie stalowniczym polegającym na utlenianiu nadmiaru węgla i krzemu zawartego w surowcu. Według składu tlenkowego żużle stalownicze zawierają przede wszystkim tlenki wapnia, krzemu i żelaza, którym towarzyszą tlenki glinu i magnezu.

W procesie wypalania klinkieru portlandzkiego stosuje się surowce naturalne i odpadowe, zapewniające uzyskanie namiaru surowcowego o odpowiednich relacjach pomiędzy głównymi tlenkami: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Relacje te określane są za pomocą tak zwanych modułów, które przedstawiają proporcje wagowe tlenkami. W przemyśle cementowym pomiędzy wymienionymi stosowany jest zwykle moduł nasycenia klinkieru portlandzkiego wapnem oznaczany naj częściej jako LSF (*Lime Saturation Factor*), który określa skład chemiczny zestawu surowcowego zapewniający optymalne związanie CaO w wypalonym klinkierze portlandzkim. Ponadto ważnymi, stosowanymi modułami są: moduł krzemianowy (MK) i moduł glinowy (MG), określające stosunki pomiędzy tlenkami krzemu, glinu i żelaza [W. Brylicki i inni w publikacji pt. „Technologia budowlanych materiałów wiązających” – Wyd. Cement, WSiP Warszawa 1983; W. Kurdowski w publikacji pt. „Chemia cementu i betonu”, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2010].

Jako podstawowe surowce do wypalania klinkieru portlandzkiego stosuje się naturalne wapienie wprowadzające do zestawu surowcowego tlenek wapnia w postaci kalcytu oraz surowce wapienno-ilaste zwane marglami, które oprócz tlenku wapnia wprowadzają do zestawu surowcowego także tlenki krzemu, tlenki glinu i tlenki żelaza. Stosuje się również tak zwane surowce korygujące, stanowiące dodatkowe źródło tlenków krzemu, glinu i żelaza. Często są to naturalne surowce takie jak: gliny, piaski, łupki, czy też ubogie rudy żelaza.

Procesy prażenia klinkieru portlandzkiego są szeroko opisane w literaturze. Typowy proces wytwarzania klinkieru portlandzkiego prowadzi się w piecu obrotowym, którego jeden koniec stanowi wlot dla zestawu surowcowego, zaś drugi koniec, będący końcem gorącym, jest wylotem dla klinkieru portlandzkiego. Materiał wsadowy do pieca obrotowego stanowi zestaw surowcowy zawierający kamień wapienny, glinę, piasek i podobne, który jest poddany procesowi rozdrabniania poniżej 0,2 mm, i po starannym zmieszaniu jest wprowadzany do wlotu pieca. W piecu zestaw surowcowy przechodzi kolejno przez cztery podstawowe strefy: strefę suszenia, podgrzewania i rozkładu materiałów ilastych, strefę kalcynacji, strefę spiekania i strefę chłodzenia. Piec jest ogrzewany typowym paliwem, takim jak gaz ziemny, olej opałowy lub pył węglowy.

Po wejściu do obracającego się pieca do strefy podgrzewania i rozkładu materiałów ilastych, drobno zmielony zestaw surowcowy odbierając ciepło od spalin przepływających przez piec w przeciwnym kierunku, podgrzewa się od temperatury otoczenia do temperatury około 600°C. Podczas przechodzenia zestawu surowcowego przez strefę kalcynacji, czyli rozkładu węglanów, temperatura zestawu surowcowego rośnie do około 1100°C. W strefie tej następuje rozkład CaCO<sub>3</sub> z uwolnieniem CO<sub>2</sub>. Wyprażony zestaw surowcowy o temperaturze 1100°C przesuwa się następnie do strefy spiekania będącej zarazem strefą spalania paliwa, gdzie temperatura zestawu surowcowego rośnie do około 1460°C. W tej strefie składniki zestawu surowcowego przekształcają się w typowe minerały klinkieru portlandzkiego, takie jak alit, czyli ortokrzemian trójwapniowy 3CaO • SiO<sub>2</sub> – oznaczany powszechnie w literaturze jako C<sub>3</sub>S, belit, czyli ortokrzemian dwuwapniowy 2CaO • SiO<sub>2</sub> – oznaczany jako C<sub>2</sub>S, celit, czyli glinian trójwapniowy 3CaO • Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oznaczany jako C<sub>3</sub>A i braunmilleryt, czyli glinożelazian wapniowy 4CaO • Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oznaczany jako C<sub>4</sub>AF. Następnie klinkier portlandzki opuszcza strefę prażenia i poddawany jest chłodzeniu, a potem dalszej przeróbce, przede wszystkim rozdrabnianiu.

Jednakże w ostatnich latach ze względów ekologicznych, jak i ze względów ekonomicznych, nastąpiło znaczne ograniczenie wykorzystywania surowców naturalnych na rzecz wykorzystania surowców odpadowych, zwłaszcza odpadów przemysłowych. Najczęściej w przemyśle cementowym wykorzystuje się popioły lotne wapienne, popioły lotne krzemionkowe, żużle, pyły hutnicze oraz odpady pogórnictwa.

Z wcześniejszego stanu techniki znane jest stosowanie w przemyśle cementowym różnych odpadowych materiałów żelazonośnych, w tym dużą masę odpadów pochodzących z hutnictwa. Należą do nich między innymi rudy żelaza, wysiewki rudne pochodzące z hałd po dawnych lub obecnych kopalniach rudy żelaza, zendry walcownicze, żużle, w tym żużle stalownicze, drobne frakcje z hałd hutniczych powstające w procesie przesiewania tych odpadów i inne. Wszystkie z wyżej wymienionych materiałów żelazonośnych dodawane są do mączki surowcowej, poprawiając skład zestawu surowcowego w cementowniach i są one domielane do odpowiedniego uziarnienia, celem lepszej homogenizacji mączki surowcowej, a w konsekwencji stabilizują one skład otrzymanego klinkieru portlandzkiego.

Z publikacji J. Kołakowski, K. Tyszka pt. „Właściwości popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego” – Wyd. Instytut Techniki Budowlanej – Warszawa 1965 – wiadomo, że popioły lotne i żużle paleniskowe stanowiące pozostałości po spalaniu węgla w warunkach przemysłowych charakteryzują się składem chemicznym, który zapewnia wzbogacenie zestawu surowcowego do wypalania klinkieru portlandzkiego w tlenki krzemu, glinu i żelaza, które to składniki są na ogół deficytowe w naturalnych surowcach wapiennych. Dotyczy to zwłaszcza popiołów lotnych krzemionkowych i żużli paleniskowych otrzymywanych przy spalaniu węgla kamiennych, których skład chemiczny jest w miarę stabilny i zbliżony na całym świecie, ponieważ główną skałą płonną we wszystkich złożach węgla kamiennego stanowi glinika karbońska.

Wykorzystanie popiołów lotnych krzemionkowych w charakterze surowców korygujących, znane jest również z publikacji H. Mróz pt. „Określenie warunków zastąpienia surowca niskiego popiołem lotnym w Cementowni Nowiny”, Wyd. Cement-Wapno-Gips – Kraków 1991, numer 2/1991.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 190049 pt. „Sposób wytwarzania klinkieru cementowego w piecu obrotowym cementowym” znany jest sposób wytwarzania klinkieru cementowego w piecu obrotowym cementowym, w którym jako wsad stosuje się 70–95% surowca wapiennego i 5–30% schłodzonego, pokruszonego i przesianego żużla wielkopieczowego o średnicy ziaren nie większej niż 50,8 mm, przy czym wsad przemieszcza się w kierunku źródła ciepła i ogrzewa co najmniej do temperatury topnienia żużla wielkopieczowego, a żużel wielkopieczowy poddaje się dyfuzji do surowca wapiennego. Jednakże przeszkodą w wykorzystaniu tak rozdrobnionego żużla jest fakt, że tak duże ziarna żużla zawierają w swojej strukturze wtrącenia żelaza metalicznego.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 191257 pt. „Sposób wytwarzania klinkieru cementowego” znany jest sposób wytwarzania klinkieru cementowego w wydłużonym piecu obrotowym. Do pieca obrotowego od jego zimnego końca wprowadza się strumień materiału wsadowego zawierającego tlenek wapnia i żużel stalowniczy, a ciepło doprowadza się do wylotu z pieca. Żużel stalowniczy dodaje się u wlotu pieca i przesuwają się on następnie w piecu wraz z materiałem wsadowym w kierunku gorącego wylotu pieca, przy czym żużel stalowniczy jest rozdrobniony i przesiany tak, że zawiera cząsteczki o maksymalnej średnicy do 51 mm. Jednakże przeszkodą w wykorzystaniu tak rozdrobnionego żużla stalowniczego jest fakt, że tak duże ziarna żużla stalowniczego zawierają w swojej strukturze wtrącenia żelaza metalicznego.

Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr PL 195655 sposób przetwarzania odpadów hutniczych żelazonośnych, zwłaszcza zaolejonej zendry powalcowniczej i pyłów hutniczych, polegający na tym, że po odprowadzeniu z niej wilgoci, rozdrabnia się i oddziela z niej frakcje o wielkości ziaren mniejszej od 0,5 mm znanymi sposobami, następnie uzyskaną frakcję zendry ewentualnie z dodatkiem środka zwilżającego albo frakcję zendry zmieszanej z pyłami żelazonośnymi i ewentualnie z dodatkiem środka zwilżającego poddaje się grudkowaniu w grudkowniku obrotowym. Uzyskane grudki poddaje się obróbce cieplnej w atmosferze utleniającej w temperaturze nie wyższej od temperatury topnienia grudkowatej mieszaniny. Grudki kieruje się do procesu hutniczego jako składnik wsadu wielkiego pieca stalowniczego.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 196275 sposób wytwarzania kompozytu opartego na uwodnionych, drobnoziarnistych odpadach żelazonośnych. Sposób ten polega na tym, że pył wielkopieczowy miesza się w równych częściach z zaolejonym, drobnoziarnistym odpadem żelazonośnym z obiegów wodnych walcowni, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodaje się melasę cukrową w ilości od 5 do 6% wagowych w stosunku do łącznej masy pyłu wielkopieczowego i zaolejonych, drobnoziarnistych odpadów z obiegów wodnych walcowni. Po uzyskaniu jednorodnej masy suszy się do uzyskania wilgotności od 2 do 3,5% i formuje brykiety.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 204517 pt. „Sposób obróbki żużla hutniczego, w którym otrzymuje się żużel hutniczy LD, obrobiony żużel LD i materiał zawierający mieszaninę cementu i obrobionego żużla LD” znany jest sposób obróbki żużla hutniczego, w którym do ciekłego żużla wdmuchuje

się tlen albo mieszaninę gazów zawierającą gazowy tlen, miesza się i utlenia żużel, przy czym wdmuchiwanie przeprowadza się tak, aby utrzymać ciśnienie tlenu lub mieszaniny gazów w równowadze z ciekłym żużlem od  $10^2$  do  $5 \cdot 10^5$  Pa. Następnie dodaje się do wymieszanego ciekłego żużla i rozpuszcza się w nim źródła tlenu glinu, wapna, krzemionki i żelaza, przy czym na 1000 kg obrabianego żużla dodaje się 142 do 1057 kg tlenu glinu, 250 do 779 kg wapna, 0 do 129 kg krzemionki oraz 0 do 140 kg żelaza, po czym chłodzi się żużel aż do zakrzepnięcia.

Z polskiego zgłoszenia, wynalazku nr P. 399772 pt. „Sposób wytwarzania kompozytu żelazonośnego stanowiącego surowiec do produkcji spieku” znany jest sposób wytwarzania kompozytu żelazonośnego, polegający na tym, że przygotowuje się zestaw surowców opadowych zawierający: 5 do 45% wagowych szlamu z odpylania gazów hutniczych o wilgotności poniżej 30% wagowych, do 20% wagowych zendry powalcowniczej, 5 do 32% wagowych frakcji magnetycznej z żużli o wielkości ziaren poniżej 16 mm, 0 do 25% wagowych żużla z procesów hutniczych o wielkości ziaren poniżej 16 mm, oraz 0 do 40% wagowych pyłów z procesów hutniczych, po czym komponenty poddaje się procesowi mieszania w ten sposób, że najpierw do szlamu z odpylania szlamów hutniczych wprowadza się jeden suchy komponent i miesza się do uzyskania jednolitej konsystencji, a następnie wprowadza się pozostałe komponenty i całość miesza się do uzyskania jednorodnej sypkiej masy. Poprzez zastosowanie komponentów opadowych o dużej koncentracji związków żelaza, sposób ten zapewnia uzyskanie produktu o wysokiej zawartości tlenków żelaza, rzędu 68 do 72% wagowych. Jednakże uziarnienie oraz wilgotność kompozytu żelazonośnego wytworzonego tym sposobem pozwala na bezpośrednie zastosowanie tego produktu jedynie w procesach spiekania rud.

Z polskiego zgłoszenia wynalazku nr P. 425827 pt. „Sposób wytwarzania mieszanek kompozytu żelazonośnego stosowanego w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego”, znany jest kompozyt żelazonośny, sposób wytwarzania mieszanek polegający na przygotowaniu zestawu surowców opadowych, który zawiera 2% do 30% wagowych opadowych pyłów wielopieczowych powstałych z odpylania gazów z pieców do wytopiania żelaza lub stali połączonych z żużlem osuszającym w ilości 5% do 20% wagowych o granulacji do 1,0 mm, 5% do 50% wagowych mułowej frakcji żelazonośnej z procesów metalurgicznych z Dąbrowy Górniczej i/lub mułowej frakcji żelazonośnej z procesów metalurgicznych z innych hut, o granulacji do 1,0 mm, 15% do 80% wagowych frakcji żelazonośnej z ArcelorMittal Poland w Krakowie, o granulacji do 1,0 mm oraz 5% do 30% wagowych frakcji magnetycznej z żużli z odsiarczania, o granulacji do 2,0 mm. Tak zestawione komponenty poddaje się procesowi intensywnego mieszania.

Obecnie stosowane rozwiązania techniczne pozyskiwania żużli stalowniczych polegają na tym, że gorące żużle transportowane są spod konwertora w kadzi żużlowej na teren otwartego magazynu pośredniego tak zwanego „kafara”, gdzie żużle stalownicze są wylewane w celu ostudzenia i wstępnego oddzielenia od żużli stalowniczych złomu skrzepowego, występującego najczęściej w postaci dużych brył nawet do  $1 \text{ m}^3$ . Złom skrzepowy wydziela się podczas wydobywania żużli stalowniczych z „kafara” przy pomocy koparko-ładowarek z użyciem dźwigów z elektromagnesem. W celu przyspieszenia studzenia, żużle stalownicze często polewane są wodą. Następnie po ostudzeniu wybierane są z zasobników i transportowane na teren hałdy gdzie podlegają dalszej obróbce – kruszeniu, przesiewaniu, sezonowaniu, a przede wszystkim oddzieleniu złomu stalowego od żużli stalowniczych. W obecnym stanie techniki żużle stalownicze schładzane w warunkach atmosferycznych o wielkości  $0,0\text{--}4,0 \text{ mm}$  można uzyskać poprzez przesiewanie drobnych frakcji i poddanie ich działaniu pola magnetycznego. Natomiast wsad do pieca cementowego w postaci zestawu surowcowego poddawany jest wstępnemu mieleniu do ziaren o wielkości poniżej  $0,2 \text{ mm}$  i do pieca wprowadza się zestaw surowcowy zmielony i wymieszany z innymi dodatkami. Zawarta w żużlach stalowniczych frakcja metalicznego żelaza uniemożliwia wprowadzenie jej do młyna wraz ze strumieniem pozostałych surowców, gdyż spowoduje to uszkodzenie, a nawet zniszczenie mechaniczne elementów mielących młyna.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych, prowadzony w piecu obrotowym, nachylonym w dół od poziomu w kierunku wylotu, w którym do pieca od jego końca zimnego wprowadza się przemielony zestaw surowcowy o granulacji mniejszej od  $0,2 \text{ mm}$ , zawierający surowce naturalne i surowce odpadowe w postaci:

- (a) surowców wapiennych, zwłaszcza w postaci kamienia wapiennego „wysokiego”,
- (b) surowców krzemonośnych, zwłaszcza w postaci popiołu lotnego krzemionkowego i/lub piasku,
- (c) surowców żelazonośnych stanowiących odżelazione żużle stalownicze zawierające żelazo oraz glin,

zapewniających uzyskanie namiaru surowcowego, następnie zestaw surowcowy spieka się w temperaturze od 1350°C do 1450°C na klinkier portlandzki, a ciepło do pieca obrotowego doprowadza się do wylotu pieca, charakteryzujący się tym, że do zestawu surowcowego przed procesem mielenia dodaje się w ilości od 5% do 35% wagowych odżelazionych żużli stalowniczych o granulacji do 4,0 mm, które stanowią nośnik wprowadzający do procesu spiekania CaO i stanowią jednocześnie w procesie spiekania dodatek żelazonośny,

przy czym zestaw surowcowy po dodaniu odżelazionych żużli stalowniczych zawiera: od 41,8% do 45,4% wagowych CaO, od 12,6% do 15% wagowych SiO<sub>2</sub>, od 3,2% do 6,5% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i od 2,6% do 10% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

przy czym stosuje się odżelazione żużle stalownicze wytworzone w procesie nagłego chłodzenia wodą, której lustro całkowicie przykrywa poddane procesowi chłodzenia żużle stalownicze, a chłodzenie jest prowadzone od temperatury 800–1000°C do temperatury poniżej 100°C,

przy czym wspomniany proces nagłego chłodzenia wodą żużli stalowniczych polega na transporcie kadzi z żużlem stalowniczym do betonowego basenu, częściowo wypełnionego wodą, do którego zlewane są z każdej kadzi żużle stalownicze, których temperatura w betonowym basenie wynosi 800–1000°C, do betonowego basenu wlewa się taką ilość wody, aby jej lustro całkowicie przykryło znajdujące się w betonowym basenie żużle stalownicze i dokonuje się proces chłodzenia żużli stalowniczych do temperatury poniżej 100°C, przy czym w wyniku nagłego chłodzenia wodą następuje nagły rozpad żużli stalowniczych na mniejsze frakcje, których granulacja po zakończeniu procesu rozpadu wynosi średnio do 100 mm, a następnie schłodzone żużle stalownicze o granulacji do 100 mm są poddawane procesowi separacji magnetycznej, w trakcie której następuje wydzielenie frakcji żelazonośnej, po czym schłodzone i bez frakcji żelazonośnej odżelazione żużle stalownicze są kierowane do klasyfikatora hydraulicznego wraz z wodą pozostałą po chłodzeniu w betonowym basenie, gdzie następuje oddzielenie nadziarna o granulacji powyżej 12 mm i wydzielenie frakcji do 4,0 mm oraz frakcji 4,0 do 12,0 mm, które są kierowane na składowisko odżelazonego żużla stalowniczego.

Proces przygotowania żużli stalowniczych o temperaturze około 800°C do 1000°C dla potrzeb wytwarzania klinkieru portlandzkiego polega na ich transporcie w kadziach do betonowego basenu, w którym są zalewane wodą tak, aby jej lustro całkowicie przykryło żużle stalownicze, a proces chłodzenia żużli stalowniczych wodą jest prowadzony do temperatury poniżej 100°C. W wyniku nagłego chłodzenia wodą następuje nagły rozpad żużli stalowniczych na mniejsze frakcje, których granulacja po zakończeniu procesu rozpadu wynosi średnio od 0 do 100 mm, z przewagą ziaren od 0 do 10 mm. Następnie schłodzone żużle stalownicze o granulacji 0 do 100 mm są poddawane procesowi separacji magnetycznej, w trakcie której następuje wydzielenie frakcji żelazonośnej. Pozbawione frakcji żelazonośnej odżelazione żużle stalownicze są następnie kierowane do klasyfikatora hydraulicznego.

W klasyfikatorze hydraulicznym następuje oddzielenie nadziarna o granulacji powyżej 12 mm i wydzielenie frakcji do 4,0 mm, i frakcji od 4,0 do 12,0 mm, które to frakcje są kierowane na składowisko odżelazonego żużla stalowniczego. Frakcje nadziarna powyżej 4 mm przemiela się na frakcje poniżej 4 mm, z koniecznością poddawania ich procesowi odżelaziania, które po procesie separacji magnetycznej mogą stanowić składnik zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Odżelaziany żużel stalowniczy po wystudzeniu i po procesie separacji hydraulicznej zawiera średnio:

10% do 40% frakcji 0,0 do 4,0 mm.

10% do 30% frakcji 4,0 do 12,0 mm.

30% do 50% frakcji powyżej 12,0 mm.

Korzystnie, gdy w sposobie wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych według wynalazku stosuje się odżelazione żużle stalownicze o uziarnieniu do 4,0 mm, powstałe w procesie nagłego chłodzenia wodą, zawierające:

od 25% do 35% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

od 40% do 55% wagowych CaO

od 5% do 10% wagowych SiO<sub>2</sub>

od 2 % do 6% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

od 0,5% do 5% wagowych MgO

od 0, 3% do 0,8% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Zawartość w odżelazionych żużlach stalowniczych niezbędnych tlenków dla zestawienia mączki surowcowej w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego pozwala wykorzystać odżelazione żużle stalownicze jako dodatek wprowadzający do zestawu surowcowego: tlenki żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wapno niezwiązane CaO oraz dwutlenek krzemu SiO<sub>2</sub>. Wprowadzone do zestawu surowcowego odżelazione

żuże stalownicze w ilości 5% do 35% wagowych są wykorzystywane do korygowania takich tlenków jak:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Odżelazione żuże stalownicze zapewniają minimalny udział składników szkodliwych, uwzględniających wymagania przemysłu cementowego.

Odżelazione żuże stalownicze według wynalazku zapewniają w zestawie surowcowym odpowiednią koncentrację tlenków żelaza, oraz wprowadzają do zestawu surowcowego nie związanego tlenku wapnia  $\text{CaO}$ , który w procesie prażenia mączki surowcowej nie generuje emisji  $\text{CO}_2$  w porównaniu do naturalnych surowców węglanowych. Odżelazione żuże stalownicze w procesie wypalania klinkieru portlandzkiego obniżają emisję  $\text{CO}_2$  na jednostkę wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego. Problem jest szczególnie ważny głównie z uwagi na limity emisji  $\text{CO}_2$  do atmosfery, jakie są przydzielane dla poszczególnych producentów cementu.

Zaletą sposobu wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych według wynalazku jest zapewnienie odpowiedniej koncentracji tlenków w zestawie surowcowym, wykorzystując odpadowe, odżelazione żuże stalownicze jako pełnowartościowy tak zwany „niski” surowiec dodawany do przemiału zestawu surowcowego na drobną mączkę surowcową o granulacji poniżej 0,2 mm, zamiast „niskich” surowców naturalnych. Inną zaletą odżelazionych żużli stalowniczych jest ich uziarnienie, których pojedyncze ziarna nie przekraczają rozmiaru 4 mm. Taka pylasta forma odżelazionych żużli stalowniczych dodatkowo generuje korzyści przy przygotowywaniu mieszaniny surowcowej, która w praktyce przemysłowej w całości domielana jest poniżej 0,2 mm. Ponadto odżelazione żuże stalownicze można zestawiać i mieszać z innymi surowcami żelazonośnymi, a także dodawać do zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego we wszystkich cementowniach.

Sposób wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żużli stalowniczych według wynalazku został bliżej objaśniony w poniższych przykładach. Odżelazione żuże stalownicze były wytworzone w procesie nagłego chłodzenia wodą, której lustro całkowicie przykrywa poddane procesowi chłodzenia żuże stalownicze, a chłodzenie jest prowadzone od temperatury 800–1000°C do temperatury poniżej 100°C.

Do obliczeń i do zestawów surowcowych przeznaczonych do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, zastosowano następujące surowce stosowane w przemyśle cementowym:

- kamień wapienny „wysoki”, zawierający 51,8% wagowych  $\text{CaO}$  i 4,6% wagowych  $\text{SiO}_2$ ,
- odżelazione żuże stalownicze o granulacji od 0 do 4 mm, zawierające 46,9% wagowych  $\text{CaO}$ ; 31,9% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 7,8% wagowych  $\text{SiO}_2$  i 4,3% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- piasek, zawierający 95,4%  $\text{SiO}_2$ ,
- popiół lotny krzemionkowy, zawierający 51,1% wagowych  $\text{SiO}_2$ ; 26,6% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 6,1% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- popiół lotny wapienny, zawierający 40,9% wagowych  $\text{SiO}_2$ ; 19,0% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 25,5% wagowych  $\text{CaO}$  (niewęglanowe); i 4,2% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Przykład 1

Z wymienionych wyżej komponentów zestawiono zestaw surowcowy zawierający:

- 76% wagowych kamienia wapiennego „wysokiego”,
- 6% wagowych odżelazionych żużli stalowniczych,
- 7% wagowych piasku,
- 11% wagowych popiołu lotnego wapiennego.

Z tak odważonych komponentów uzyskano zestaw surowcowy, który został poddany procesowi mielenia w młynie kulowym na mączkę surowcową, której ziarna nie przekraczały rozmiaru 0,2 mm.

Przemielony zestaw surowcowy zawierał:

- $\text{SiO}_2$  – 15,0% wagowych
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,2% wagowych
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,6% wagowych
- $\text{CaO}$  – 45,3% wagowych
- $\text{MgO}$  – 0,5% wagowych
- $\text{SO}_3$  – 0,6% wagowych.

Tak przemielony zestaw surowcowy został poddany procesowi spiekania w piecu obrotowym w temperaturze około 1450°C. W procesie spiekania uzyskano klinkier portlandzki, którego podstawowe parametry chemiczne wyniosły:

- $\text{SiO}_2$  – 22,1% wagowych
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,6% wagowych
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,9% wagowych

CaO – 66,6% wagowych  
MgO – 0,8% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,8% wagowych.

W trakcie procesu spiekania zestawu surowcowego na klinkier portlandzki dokonywano pomiaru emisji CO<sub>2</sub>. W wyniku prowadzenia procesu spiekania uzyskano zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>, co było wynikiem dodatku surowców zawierających wapno nie w formie węglanowej. Obliczeń dokonano przy założeniu, że niezależnie od rodzaju materiału, dodanie 1% wagowego CaO do zestawu surowcowego powoduje zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> o około 12 kg/tonę klinkieru, w porównaniu z dodawanym CaCO<sub>3</sub>. Zastosowanie 6% wagowych dodatku odżelazionego żuźla stalowniczego, zawierającego 46,9% CaO, spowodowało zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> o 34 kg na tonę wytworzonego klinkieru portlandzkiego.

#### Przykład 2

Z wymienionych wyżej komponentów zestawiono zestaw surowcowy zawierający:

70% wagowych kamienia wapiennego „wysokiego”,  
12% wagowych odżelazionych żuźli stalownicznych,  
5% wagowych piasku,  
13% wagowych popiołu lotnego wapiennego.

Z tak odważonych komponentów uzyskano zestaw surowcowy, który został poddany procesowi mielenia w młynie kulowym na mączkę surowcową, której ziarna nie przekraczały rozmiaru 0,2 mm. Przemielony zestaw surowcowy zawierał:

SiO<sub>2</sub> – 14,3% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,7% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,7% wagowych  
CaO – 45,4% wagowych  
MgO – 0,5% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,8% wagowych.

Tak przemielony zestaw surowcowy został poddany procesowi spiekania w piecu obrotowym w temperaturze około 1450°C. W procesie spiekania uzyskano klinkier portlandzki, którego podstawowe parametry chemiczne wyniosły:

SiO<sub>2</sub> – 20,2% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,3% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,6% wagowych  
CaO – 64,4% wagowych  
MgO – 0,7% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 1,0% wagowych.

W trakcie procesu spiekania zestawu surowcowego na klinkier portlandzki dokonywano pomiaru emisji CO<sub>2</sub>. W wyniku prowadzenia procesu prażenia uzyskano zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>, co było wynikiem dodatku surowców zawierających wapno nie w formie węglanowej. Obliczeń dokonano jak w Przykładzie 1. Zastosowanie 12% wagowego dodatku odżelazionego żuźla stalowniczego, zawierającego 46,9% CaO, spowodowało zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> o 67 kg na tonę wytworzonego klinkieru portlandzkiego.

#### Przykład 3

Z wymienionych wyżej komponentów zestawiono zestaw surowcowy zawierający:

66% wagowych kamienia wapiennego „wysokiego”,  
18% wagowych odżelazionych żuźli stalownicznych,  
16% wagowych popiołu lotnego krzemionkowego.

Z tak odważonych komponentów uzyskano zestaw surowcowy, który został poddany procesowi mielenia w młynie kulowym na mączkę surowcową, której ziarna nie przekraczały rozmiaru 0,2 mm. Przemielony zestaw surowcowy zawierał:

SiO<sub>2</sub> – 12,6% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,6% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,0% wagowych  
CaO – 43,4% wagowych  
MgO – 0,7% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,5% wagowych.

Tak przemielony zestaw surowcowy został poddany procesowi spiekania w piecu obrotowym w temperaturze około 1400°C. W procesie spiekania uzyskano klinkier portlandzki, którego podstawowe parametry chemiczne wyniosły:

SiO<sub>2</sub> – 17,6% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,7% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,8% wagowych  
CaO – 60,4% wagowych  
MgO – 0,7% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,6% wagowych.

W trakcie procesu spiekania zestawu surowcowego na klinkier portlandzki dokonywano pomiaru emisji CO<sub>2</sub>. W wyniku prowadzenia procesu prażenia uzyskano zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>, co było wynikiem dodatku surowców zawierających wapno nie w formie węglanowej. Obliczeń dokonano jak w Przykładzie 1. Zastosowanie 18% wagowego dodatku odżelazionego żuźla stalowniczego, zawierającego 46,9% CaO, spowodowało zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> o 101 kg na tonę wytworzonego klinkieru portlandzkiego.

#### Przykład 4

Z wymienionych wyżej komponentów zestawiono zestaw surowcowy zawierający:

55% wagowych kamienia wapiennego „wysokiego”,  
27% wagowych odżelazionych żuźli stalownicznych,  
18% wagowych popiołu lotnego krzemionkowego.

Z tak odważonych komponentów uzyskano zestaw surowcowy, który został poddany procesowi mielenia w młynie kulowym na mączkę surowcową, której ziarna nie przekraczały rozmiaru 0,2 mm. Przemielony zestaw surowcowy zawierał:

SiO<sub>2</sub> – 14,4% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,5% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,0% wagowych  
CaO – 41,8% wagowych  
MgO – 0,7% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,7% wagowych.

Tak przemielony zestaw surowcowy został poddany procesowi spiekania w piecu obrotowym w temperaturze około 1350°C. W procesie spiekania uzyskano klinkier portlandzki, którego podstawowe parametry chemiczne wyniosły:

SiO<sub>2</sub> – 18,64% wagowych  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8,65% wagowych  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13,1% wagowych  
CaO – 54,7% wagowych  
MgO – 0,9% wagowych  
SO<sub>3</sub> – 0,7% wagowych.

W trakcie procesu spiekania zestawu surowcowego na klinkier portlandzki dokonywano pomiaru emisji CO<sub>2</sub>. W wyniku prowadzenia procesu prażenia uzyskano zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>, co było wynikiem dodatku surowców zawierających wapno nie w formie węglanowej. Obliczeń dokonano jak w Przykładzie 1. Zastosowanie 27% wagowego dodatku odżelazionego żuźla stalowniczego, zawierającego 46,9% CaO, spowodowało zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> o 152 kg na tonę wytworzonego klinkieru portlandzkiego.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania klinkieru portlandzkiego z wykorzystaniem odżelazionych żuźli stalownicznych, prowadzony w piecu obrotowym, nachylonym w dół od poziomu w kierunku wylotu, w którym do pieca od jego końca zimnego wprowadza się przemielony zestaw surowcowy o granulacji mniejszej od 0,2 mm, zawierający surowce naturalne i surowce odpadowe w postaci:
  - (a) surowców wapiennych, zwłaszcza w postaci kamienia wapiennego „wysokiego”,
  - (b) surowców krzemonośnych, zwłaszcza w postaci popiołu lotnego krzemionkowego i/lub piasku,

- (c) surowców żelazonośnych stanowiących odżelazione żużle stalownicze zawierające żelazo oraz glin,  
zapewniających uzyskanie namiaru surowcowego, następnie zestaw surowcowy spieka się w temperaturze od 1350°C do 1450°C na klinkier portlandzki, a ciepło do pieca obrotowego doprowadza się do wylotu pieca,  
**znamienny tym**, że do zestawu surowcowego przed procesem mielenia dodaje się w ilości od 5% do 35% wagowych odżelazionych żużli stalowniczych o granulacji do 4,0 mm, które stanowią nośnik wprowadzający do procesu spiekania CaO i stanowią jednocześnie w procesie spiekania dodatek żelazonośny,  
przy czym zestaw surowcowy po dodaniu odżelazionych żużli stalowniczych zawiera: od 41,8% do 45,4% wagowych CaO, od 12,6% do 15% wagowych SiO<sub>2</sub>, od 3,2% do 6,5% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i od 2,6% do 10% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
przy czym stosuje się odżelazione żużle stalownicze wytworzone w procesie nagłego chłodzenia wodą, której lustro całkowicie przykrywa poddane procesowi chłodzenia żużle stalownicze, a chłodzenie jest prowadzone od temperatury 800–1000°C do temperatury poniżej 100°C,  
przy czym wspomniany proces nagłego chłodzenia wodą żużli stalowniczych polega na transporcie kadzi z żużlem stalowniczym do betonowego basenu, częściowo wypełnionego wodą, do którego zlewane są z każdej kadzi żużle stalownicze, których temperatura w betonowym basenie wynosi 800–1000°C, do betonowego basenu wlewa się taką ilość wody, aby jej lustro całkowicie przykryło znajdujące się w betonowym basenie żużle stalownicze i dokonuje się proces chłodzenia żużli stalowniczych do temperatury poniżej 100°C, przy czym w wyniku nagłego chłodzenia wodą następuje nagły rozpad żużli stalowniczych na mniejsze frakcje, których granulacja po zakończeniu procesu rozpadu wynosi średnio do 100 mm, a następnie schłodzone żużle stalownicze o granulacji do 100 mm są poddawane procesowi separacji magnetycznej, w trakcie której następuje wydzielenie frakcji żelazonośnej, po czym schłodzone i bez frakcji żelazonośnej odżelazione żużle stalownicze są kierowane do klasyfikatora hydraulicznego wraz z wodą pozostałą po chłodzeniu w betonowym basenie, gdzie następuje oddzielenie nadziarna o granulacji powyżej 12 mm i wydzielenie frakcji do 4,0 mm oraz frakcji 4,0 do 12,0 mm, które są kierowane na składowisko odżelazonego żużla stalowniczego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się odżelazione żużle stalownicze o granulacji do 4,0 mm, powstałe w procesie nagłego chłodzenia wodą, zawierające:
- od 25% do 35% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - od 40% do 55% wagowych CaO
  - od 5% do 10% wagowych SiO<sub>2</sub>
  - od 2% do 6% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - od 0,5% do 5% wagowych MgO
  - od 0,3% do 0,8% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.