

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234920**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423890**

(22) Data zgłoszenia: **14.12.2017**

(51) Int.Cl.

C04B 7/00 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/44 (2006.01)

C04B 22/12 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

(54) **Kompozycja do wytwarzania klinkieru oraz sposób wytwarzania klinkieru**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.06.2019 BUP 13/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

18.05.2020 WUP 05/20

(73) Uprawniony z patentu:

**CEMENTOWNIA ODRA SPÓŁKA AKCYJNA,
Opole, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

HENRYK NOPARLIK, Strzelce Opolskie, PL

WOJCIECH PUTRA, Działoszyn, PL

PIOTR PODKOWA, Opole, PL

RAFAŁ BUJAK, Kępa, PL

MAREK KACPERAK, Strzelce Opolskie, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Andrzej Witek

PL 234920 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do wytwarzania klinkieru oraz sposób wytwarzania klinkieru alitowego na drodze wypalania odpowiednich surowców w piecu obrotowym przy zastosowaniu specjalnych dodatków (*topników*). Wynalazek znajduje zastosowanie w cementowaniach, w których do wytwarzania klinkieru alitowego wykorzystywany jest belit, szczególnie zaś na liniach technologicznych wyposażony w krótkie piece obrotowe.

Podstawowe tlenki, z których zbudowany jest klinkier to: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ – czyli powszechnie występujące w przyrodzie. Związki te podczas procesu wypału w piecu pod wpływem wysokiej temperatury reagują ze sobą tworząc podstawowe fazy (*minerały*) klinkierowe. Są nimi: krzemian trójwapniowy Ca₃SiO₅ – tzw. alit o wzorze technologicznym (C₃S), krzemian dwuwapniowy Ca₂SiO₄ – tzw. belit (C₂S), glinian trójwapniowy Ca₃Al₂O₆ – (C₃A), glinożelazian czterowapniowy Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ – tzw. braunmilleryt (C₄AF).

W stabilnej produkcji klinkieru o odpowiedniej jakości (z *możliwością sterowania jakością klinkieru*) bardzo istotny jest dobór surowców, wielkość stosowanych dodatków, stopień rozdrobnienia oraz doskonałość homogenizacji mieszaniny. Stopień realizacji powyższych zmiennych ma wpływ na sterowność procesu wypalania klinkieru i przemieszczanie poszczególnych etapów w kierunku wyższych lub niższych temperatur i nakładać jeden na drugi. W związku z tym, że większość reakcji powstawania klinkieru przebiega w stanie stałym lub przy bardzo niewielkim udziale fazy ciekłej (*eutektyki lokalne*), bardzo ważne znaczenie ma rozdrobnienie składników mieszaniny.

Na szybkość reakcji przy określonej temperaturze decydujący wpływ wywiera powierzchnia zetknięcia reagujących faz. Innymi słowy stan zdyspergowania mineralnych składników mieszanki w znacznej mierze decyduje o czasie trwania wstępnego okresu obróbki termicznej mieszanki i o kompletności przemian zachodzących w tym okresie. Tak, więc odpowiedni stopień zmielenia mieszanki surowcowej jest nieodzownym warunkiem pomyślnego pod względem technicznym i ekonomicznym przebiegu technologii wytwarzania klinkieru portlandzkiego. W przypadku twardych wapieni (*ODRA posiada margiel o dobrej mielności*) mogą się również zdarzyć grubsze, niedomielone ziarna kalcytu, które również zakłócają lokalnie jednorodność (*homogeniczność*) mieszanki surowcowej i są przyczyną występowania w klinkierze skupisk belitu na tyle ciasno upakowanych, że pomimo obecności fazy ciekłej nie wszystkie elementy belitu mogą wejść w reakcję z CaO, aby utworzyć alit. Zjawisko to może być powodem pojawienia się dodatkowych nieoczekiwanych ilości wolnego CaO.

Ostatecznym celem termicznej obróbki mieszanek surowcowych jest uzyskanie klinkieru alitowego pozbawionego wolnego tlenku wapniowego, a złożonego z faz krystalicznych wysokozasadowych minerałów klinkierowych wbudowanych w fazę łączącą, złożoną częściowo z substancji izotropowej – szklistej. Mieszanka surowcowa wypalona do temperatury ok. 1200°C zawiera jeszcze znaczne ilości wolnego tlenku wapniowego, który w tej temperaturze nie może z dostateczną szybkością łączyć się z towarzyszącym mu krzemianem dwuwapniowym. Niezbędnym warunkiem szybkiego wysycenia 2CaO*SiO₂ do 3CaO*SiO₂, a więc zaniku wolnego tlenku wapniowego, jest pojawienie się w materiale odpowiedniej ilości fazy ciekłej. Pierwsze krople fazy ciekłej pojawiają się w temperaturze ok. 1250°C, ale dla uzyskania odpowiedniej ilości stopu konieczne jest dalsze podwyższenie temperatury. W praktyce przemysłowej prowadzi się spiekanie klinkieru do temperatury ok. 1450°C, a więc do temperatury wyższej o ok. 200°C od temperatury pojawienia się fazy ciekłej.

To dodatkowe ogrzewanie powoduje zwiększenie ilości fazy ciekłej i obniża jej lepkość, co ułatwia zwilżenie przez ruchliwy stop powstałych już w niższych temperaturach i znajdujących się w materiale faz stałych. Przeciętne klinkiery portlandzkie zawierają 20 ÷ 30% fazy ciekłej.

Trzecie stadium odbywa się w temperaturze przekraczającej 1300°C. W tej temperaturze następuje spiekanie, czyli częściowe stopienie materiału. Częściowe stapanie się materiału stwarza warunki dla nasycenia resztą wolnego wapna krzemianu dwuwapniowego na krzemian trójwapniowy (3CaO*SiO₂). W trzecim stadium zostaje zakończony proces tworzenia się minerałów klinkieru. Z punktu widzenia technologicznego najważniejszy jest w procesie wypalania okres ostatecznego ustalania się składu mineralnego klinkieru, to znaczy stadium, w którym tworzy się krzemian trójwapniowy (3CaO*SiO₂) z wolnego wapna i krzemianu dwuwapniowego, powstałego w poprzednich stadiach. Proces ten uzależniony jest od obecności fazy ciekłej w wypalanej masie. Stopieniu ulegają przede wszystkim dwa minerały klinkierowe, powstałe również w poprzednich stadiach wypalania, a mianowicie glinian

trójwapniowy (C_3A) i glinianożelazian czterowapniowy (C_4AF). Następnie w utworzonym stopie rozpuszcza się wolne wapno, które w tych warunkach ma duże zdolności do reagowania i łatwo łączy się z krzemianem dwuwapniowym (C_2S), tworząc krzemian trójwapniowy (C_3S).

Temperatura, w której pojawia się faza ciekła, zależy od składu chemicznego materiału i od zawartości w nim domieszek (w tym przypadku topnika). Przy odpowiednio dobranym składzie materiału można uzyskać punkt topienia mieszaniny wynoszący około $900\div 1000^\circ C$. Im niższa jest temperatura, tym korzystniejsze jest to dla procesu wypalania, ponieważ strefa, w której znajduje się faza ciekła, jest wtedy dłuższa (*Cementowni Odra posiada krótki piec*). Dzięki temu przedłuża się czas, w którym tworzy się krzemian trójwapniowy, powstają, więc warunki zapewniające przebieg reakcji aż do całkowitego wyczerpania się wolnego wapna. Przy niższym punkcie topienia otrzymuje się w zakresie wyższej temperatury fazę ciekłą bardziej ruchliwą, co również sprzyja tworzeniu się minerałów klinkierowych.

Reakcje pomiędzy zasadowym tlenkiem wapniowym (CaO) a kwaśnymi tlenkami krzemu, żelaza i glinu (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), powstałymi przez rozkład glinokrzemianów, rozpoczynają się w temperaturze $900\div 1000^\circ C$. W wyniku tych reakcji powstają gliniany, żelaziany i krzemiany wapniowe. Powyższe związki tworzą się w temperaturze około $1000^\circ C$ jeszcze bardzo powoli, w miarę zaś wzrostu temperatury – coraz szybciej. Szybkość reakcji jednak ograniczona jest faktem, że zachodzą one wyłącznie w fazie stałej. Tlenki reagują między sobą przeważnie na powierzchni ziarenek materiału. Im drobniej zmielona jest mieszanka surowcowa, tym szybciej powstają nowe związki. Poza tym wpływ na szybkość reakcji ma również dyfuzja, ułatwiająca reagowanie głębszych warstw poszczególnych ziarenek. Szybkość dyfuzji znacznie wzrasta ze wzrostem temperatury. Ważnym czynnikiem jest również dokładne wymieszanie mieszaniny surowcowej, ponieważ ułatwia ono i przyspiesza reakcje, ułatwia zetknięcie się z sobą reagujących materiałów. W normalnym procesie (*bez udziału topników*) w temperaturze $1400\div 1500^\circ C$ materiał wypalany spieka się, to znaczy ulega częściowemu stopieniu, dzięki czemu reakcje zachodzą już bardzo szybko i ostatecznie tworzą się związki stanowiące składniki klinkieru, czyli tak zwane minerały klinkierowe.

Obecność w spiekającym materiale fazy ciekłej jest nieodzownym warunkiem doprowadzenia syntezy klinkieru do zamierzonego końcowego efektu, polegającego na całkowitym zużyciu wolnego tlenku wapniowego przez wysycenie części utworzonego już w niższych temperaturach C_2S do C_3S . Synteza alitu stanowi, więc w procesie wytwarzania klinkieru etap końcowy, który w ekonomiczny sposób może być zrealizowany tylko w obecności fazy ciekłej i za jego pośrednictwem. Faza ciekła pojawia się w temperaturze ok. $1250^\circ C$, a jej ilość w czasie dalszego ogrzewania zwiększa się, przy czym zmieniają się także właściwości fizyczne i skład chemiczny. Po osiągnięciu temperatury ok. $1450^\circ C$ podstawowy cel, tj. synteza alitu, zostaje zrealizowany i można rozpocząć studzenie spiekanego materiału. W czasie studzenia ilość fazy zmniejsza się, a jej skład chemiczny i właściwości fizyczne ulegają dalszym zmianom. Po obniżeniu temperatury do ok. $1250^\circ C$ ostatnie porcje fazy ciekłej zestalają się, a ostateczny produkt obróbki termicznej stanowi wielofazowy (*polimineralny*) aglomerat – klinkier portlandzki.

Cały czas, począwszy od chwili pojawienia się fazy ciekłej, przez ogrzanie materiału do maksymalnej temperatury ok. $1450^\circ C$, aż do momentu zestalenia się fazy ciekłej, jest to właściwy okres spiekania przy udziale fazy ciekłej. W warunkach przemysłowych okres ten trwa ok. $20\div 30$ min i dotyczy określonego odcinka pieca obrotowego. Odcinek ten stanowi tzw. strefę spiekania pieca, której długość zależy od wielkości pieca i jego wydajności. Synteza alitu przy udziale fazy ciekłej poprzedzona jest rozpuszczaniem w niej krzemianu dwuwapniowego i wolnego tlenku wapniowego. Proces ten stanowi dodatkową przyczynę zwiększenia się ilości fazy ciekłej, a ponadto powoduje, że pojawiają się w niej obszary przesycone w stosunku do krzemianu trójwapniowego, który jest w fazie ciekłej znacznie trudniej rozpuszczalny niż C_2S i CaO , a ponadto jego rozkład na C_2S i CaO zachodzi dopiero przy temperaturze ok. $1900^\circ C$, a więc znacznie wyższej od maksymalnej temperatury stosowanej przy produkcji klinkieru.

Znany sposób wytwarzania klinkieru polega na przygotowaniu mieszaniny, którą w postaci mączki surowcowej wprowadza się do instalacji i wypala. Do mączki surowcowej dodaje się niewielkie ilości specjalnych dodatków (w formie węglanów lub siarczanów), których obecność pozwala na przyspieszenie reakcji powstawania krzemianów wapniowych (dodatki, które sprzyjają wcześniejszemu powstawaniu nawet niewielkich ilości fazy ciekłej, wywołując znaczne przyspieszenie reakcji w stanie stałym).

Ze stanu techniki znany jest wpływ dodatku barytu, tj. siarczanu baru, na zmianę temperatur procesu otrzymywania klinkieru. Publikacja *Effect of $CaSO_4$ and $BaSO_4$ on the formation of portland cement clinker* (*Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 11, No. 1, 1974*) zawiera wyniki badań dotyczące

wplywu dodatków w postaci CaSO_4 albo BaSO_4 na reakcję tworzenia C_3S z C_2S i CaO , stanowiącą kluczowy etap w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Dodanie do mieszaniny surowcowej CaSO_4 powoduje obniżenie temperatury procesu o około 100°C (w ilości 7% mol). Podobny efekt jest obserwowany po dodaniu BaSO_4 , z tym że temperatura jest wyższa w stosunku do dodatku CaSO_4 , o $20\text{--}30^\circ\text{C}$ pracy określono także limit ilości BaSO_4 , który można dodać, a mianowicie $2\text{--}3\%$ mol. Powyżej tej wartości gwałtownie rośnie zawartość wolnego CaO i następuje zahamowanie procesu tworzenia się alitu, co efektem niekorzystnym z punktu widzenia technologicznego. Cytowana publikacja nie opisuje jednak zastosowania topnika dwukomponentowego, zawierającego składniki pochodzenia naturalnego. Badania w niej opisane koncentrują się na czystych chemicznie CaSO_4 i BaSO_4 .

W innej publikacji, *Influence of barium oxide additions on portland clinker (Ceramics-Silikáty 61 (1), 20–25 (2017))*, ujawniono wyniki badań wplywu ilości BaSO_4 i BaCO_3 na formowanie się fazy klinkierowej oraz proces tworzenia się i wzrostu kryształów alitu. Do mieszaniny surowcowej, o składzie podobnym do klinkieru przemysłowego, dodawano siarczan i węgiel baru w ilościach od $0,5\%$ do $5,0\%$ wagowych. Badania prowadzono w temperaturze 1430°C (warunki izotermiczne) w czasie spiekania do 30 min. Dodatki związków baru (w odniesieniu do baru w postaci tlenku) prowadzą do korzystnych zmian w procesie tworzenia się fazy klinkierowej i kryształów C_3S . W wyniku dodania BaSO_4 w mieszaninie pojawia się także SO_3 , który powoduje obniżenie lepkości i napięcia powierzchniowego fazy ciekłej, dzięki czemu CaO łatwiej ulega rozpuszczeniu. Ponadto zmianie ulega także kinetyka wzrostu kryształów – rosną szybciej i do większych rozmiarów. Określono także optymalną zawartość BaO – $2\text{--}3\%$ wagowych w odniesieniu do BaCO_3 i $3\text{--}4\%$ w odniesieniu do BaSO_4 . W cytowanym dokumencie nie został podjęty temat powstawania fazy ciekłej w niższych temperaturach.

Natomiast publikacja *White portland cements containing barium oxide (Zement-Kalk-Gips (1959), 12, pp. 412–14)* opisuje efekty zastąpienia CaO przez BaO . W surowych mieszkankach o niskiej zawartości tlenków Fe w postaci 12% naturalnego barytu, 10% BaSO_4 lub 8% BaCO_3 sprzyja spiekaniu klinkieru i tworzeniu się alitu. Jednocześnie konwersja $\beta\text{-}2\text{CaO-SiO}_2$ w postać niehydrauliczną zapobiega szkodliwemu działaniu topników takich jak kriolit i fluoryt, dzięki czemu otrzymuje się cementy portlandzkie o wyższej wytrzymałości i mniejszym skurczu.

W publikacji *Low-temperature burnt Portland cement clinker using mineralizer (Semento, Konkuro Rōnbunshu) (2011), 65, pp. 82–87* został opisany wplyw dodatku CaF_2 na proces otrzymywania klinkieru. Dodatek fluorku wapnia spowodował obniżenie temperatury o około 100°C , względem typowej tj. 1450°C . Z kolei publikacja *Low-temperature sintering technology for cement clinker using mineralizers and fluxes (Taiheiyō Semento Kenkyū Hokoku (2011), 161, pp. 66–73)*, opisuje zastosowanie mieszaniny CaF_2 i CaSO_4 jako topnika do w procesie otrzymywania klinkieru. Łączne zastosowanie tych związków chemicznych prowadzi do spadku temperatury wynoszącego ok. 200°C . Autorzy publikacji wymieniają jako zaletę wykorzystania dodatku oszczędności energetyczne.

Zastosowanie tego typu dodatków napotyka się na problemy związane z homogenizacją oraz przepływem materiałów przez wymienniki ciepła.

Dokument patentowy JP2011207633 zawiera opis otrzymywania topnika. Przedstawiony w nim topnik w swoim składzie zawiera CaF_2 ($60\text{--}80\%$ w/w) i Al_2O_3 ($10\text{--}30\%$ w/w). Topnik o tym składzie jest przeznaczony do użycia w procesie otrzymywania klinkieru. Ilość dodanego topnika wynosi od $0,1\%$ do 4% (w/w), względem mieszkanki surowcowej. Głównym celem dodania tego topnika jest obniżenie temperatury procesu.

Inny dokument naukowy *Investigations on high SO_3 portland clinkers and cements I. clinker synthesis and cement preparation (Cement and Concrete Research (19960930), 26(9), pp. 1307–1313)* ujawnia wplyw dodatku niewielkich ilości CaF_2 . Umożliwia to otrzymywanie klinkieru w temperaturach $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$.

W publikacji książkowej „Technologia materiałów wiążących” (W.N. Jung, J.M. Butt, W.F. Żurawlew, S.D. Okorokow, Warszawa 1957, s. 164–170) zostało opisane zastosowanie topników mineralnych, w tym także fluorku wapnia, CaF_2 . Fluorek wapnia wg. tej pozycji literaturowej może być stosowany jako substancja czysta chemicznie albo w postaci fluorytu. Ostatnia postać jest szczególnie zalecana przez autorów ze względów technologicznych i ekonomicznych. Wg. tej publikacji topnik powinien być dodawany w ilości od $0,5\%$ do 1% w stosunku ciężaru klinkieru. Autorzy największy spadek temperatury powstawania fazy ciekłej (ok. 400°C) obserwowali dla dodatku topnika w ilości od 3% do 5% . Jednakże, jak dalej w teście stwierdzono, ilość większa od 1% rzadko wplywa na polepszenie ostatecznego efektu przemysłowego. Dodatkowo obserwuje się wplyw CaF_2 na wytrzymałość osłony ogniotrwałej w strefie spiekania.

W zgłoszeniu patentowym P.323923 A1 opisano sposób wytwarzania klinkieru cementowego. Dokument opisuje zastosowanie jako topnika siarczanu wapnia, pochodzącego z odpadów, produktu ubocznego procesów przemysłowych czy naturalnego (wapień). Siarczan wapnia jest dodawany do mieszaniny surowcowej, znajdującej się w nieruchomej komorze spalania, co może powodować niehomogeniczność wypalanego surowca i w dalszej kolejności spadek parametrów użytkowych końcowego produktu.

Inna pozycja książkowa "Cement and concrete science & technology" (S.N. Ghosh pt. Volume I, Part I, New Delhi 1991 s. 191–192). Zawiera informacje dotyczące dwuskładnikowych topników, między innymi w układzie $\text{CaF}_2\text{-CaSO}_4$ (każdy ze składników jest dodawany w ilości po 0,5% wagowego). Dokument przedstawia także inne wykorzystywane topniki dwu- wieloskładnikowe, bp. ZnO-CaSO_4 , $\text{BaSO}_4\text{-CaHPO}_4$ czy $\text{CaF}_2\text{-MgO-CaSO}_4$. Brak jest w dokumencie wzmianki o możliwości użycia kombinacji dwuskładnikowej, w której oba składniki są pochodzenia naturalnego. Nie jest także wspomniany problem homogenizacji mieszaniny surowcowej z topnikiem.

Powyższe dokumenty ze stanu techniki w przeważającej mierze zakładają wykorzystanie jako topniki czystych związków chemicznych (BaSO_4 , CaF_2). W stanie techniki opisano także wykorzystanie topnika pochodzącego z procesów recyklingu lub naturalnych, jak w przypadku CaSO_4 . Podnosi to wówczas koszt całości procesu, jak i produktu końcowego (nawet w skali przemysłowej). Żaden z dokumentów nie wspomina o możliwości wykorzystania jako topnika mieszaniny naturalnych surowców czy nie rozwiązuje problemu homogenizacji mieszaniny surowcowej z topnikiem dwuskładnikowym, co jest także niezwykle istotną cechą technologiczną ze względu na jednorodność procesu stapiania/wypalania w całej objętości surowca.

Problemem stawianym przed wynalazkiem jest dostarczenie topnika, który spowoduje znaczne obniżenie temperatury. Topnik taki powinien znacznie obniżyć temperaturę, tak by faza ciekła pojawiała się już poniżej 1000°C . Istotne jest także by topnik był łatwy do wprowadzenia do mieszaniny surowcowej w sposób jednorodny przy niskich jego zawartościach, tj. poniżej 4% wagowych. Ponadto proces z wykorzystaniem topnika powinien zapewnić redukcję emisji tlenków azotu (NO_x), a otrzymany produkt końcowy – klinkier – być bogatszy w alit i bardziej wytrzymały mechanicznie, w stosunku do metod obecnie stosowanych. Co więcej wspomniany topnik nie powinien napotkać na problemy związane z homogenizacją oraz przepływem materiałów przez wymienniki ciepła. Nieoczekiwane wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest kompozycja do wytwarzania klinkieru składająca się z mieszaniny surowcowej o składzie w procentach wagowych: CaO 43,07%, SiO_2 12,61%, Al_2O_3 4,10%, Fe_2O_3 1,88%, SO_3 0,37%, MgO 0,95%, Cl^- 0,06%, Na_2O 0,11%, K_2O 0,70%, MN 0,94% i topnika, charakteryzująca się tym, że mieszanina surowcowa ma moduł krzemianowy od 1,8 do 2,6, moduł glinowy od 2,0 do 2,2, zawartość alkaliów od 0,15% do 1,2%, o pozostałości na sicie $200\ \mu\text{m}$ od 3,2% do 4,8% oraz pozostałości na sicie $90\ \mu\text{m}$ od 11,2% do 14,8%, i zawiera topnik barytowo-fluorytowy zawierający 4 części naturalnej kopaliny barytowej, zawierającej w procentach wagowych: BaSO_4 od 38% do 93%, CaF_2 od 0,1% do 18%, SiO_2 od 1% do 31%, Fe_2O_3 od 0,1% do 18%, CaCO_3 od 0,1% do 0,8%, Al_2O_3 od 0,01% do 2% i 1 część naturalnej kopaliny fluorytowej, zawierającej w procentach wagowych: CaF_2 od 35% do 77%, BaSO_4 od 0,4% do 23%, SiO_2 od 11% do 49%, Fe_2O_3 od 0,1% do 1,5%, CaCO_3 od 0,5% do 8%, Al_2O_3 od 2% do 2,5%, przy czym topnik barytowo-fluorytowy jest dodawany w ilości 3% masowych względem masy mieszaniny surowcowej.

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania klinkieru z kompozycji do wytwarzania klinkieru polegający na tym, że kolejno kamienną mieszaniną surowcową, kruszy się kamienną mieszaniną surowcową, miele się kamienną mieszaniną surowcową wraz z topnikiem i dodatkiem pyłów żelazonośnych o następującym średnio ważonym składzie chemicznym:

DODATKI ŻELAZONOŚNE - SKŁAD CHEMICZNY									
(wartość średnio ważona)									
SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Cl^-	Na_2O	K_2O	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
4,06	68,94	3,63	7,78	3,42	0,50	0,120	0,32	0,19	0,44

koryguje i homogenizuje, wypala mączkę mieszaniny surowcowej, chłodzi klinkier, charakteryzujący się tym, że do mieszaniny surowcowej o pozostałości na sicie $200\ \mu\text{m}$ od 3,2% do 4,8% oraz pozostałości na sicie $90\ \mu\text{m}$ od 11,2% do 14,8% jest dodawany w ilości 3% masowych względem masy mieszaniny

surowcowej na etapie mielenia mieszanki surowcowej z dodatkami topnik barytowo-fluorytowy zawierający 4 części naturalnej kopaliny barytowej, zawierającej w procentach wagowych: $BaSO_4$ od 38% do 93%, CaF_2 od 0,1% do 18%, SiO_2 od 1% do 31%, Fe_2O_3 od 0,1% do 18%, $CaCO_3$ od 0,1% do 0,8%, Al_2O_3 od 0,01% do 2% i 1 część naturalnej kopaliny fluorytowej, zawierającej w procentach wagowych: CaF_2 od 35% do 77%, $BaSO_4$ od 0,4% do 23%, SiO_2 od 11% do 49%, Fe_2O_3 od 0,1% do 1,5%, $CaCO_3$ od 0,5% do 8%, Al_2O_3 od 2% do 2,5%, jest dodawany w ilości 3% masowych względem masy kamiennej mieszanki surowcowej na etapie mielenia kamiennej mieszanki surowcowej z dodatkami. Topnik jest wsumielony do takiego samego stopnia rozdrobnienia jak mąka surowcowa z uwagi na wymogi homogenizacji przygotowania mączki surowcowej dozowanej do układu pieca – ujednoczenie składników w procesie przebiega bez problemów, kiedy składniki posiadają ten sam stopień rozdrobnienia. Nadawa mieszanki surowcowej pod bezpośrednio po wydobyciu ze złoża nie ma postaci odpowiedniej do wypału klinkieru. Jest ona kamienista i gruboziarnista. Stąd konieczne jest rozdrobnienie w młynie – zmielenie, w celu rozwinięcia efektywnej powierzchni kontaktu składników mieszanki surowcowej. Nadawa jest mielona aż do momentu uzyskania odpowiedniego uziarnienia, co jest potwierdzone za pomocą analizy sitowej. Kamienna mieszanka surowcowa po zmieleniu przyjmuje postać drobnoziarnistą. Do zmielonej mieszanki surowcowej jest dodawany topnik i następuje ujednoczenie (homogenizacja) i korekcja składu. Korekcja składu polega na wykonaniu takiego zestawu surowców podstawowych (do zestawu surowców podstawowych zaliczamy tzw. złoża kamienia niskiego, złoża kamienia średniego, złoża kamienia wysokiego) by w procesie wspólnego mielenia otrzymać mączkę surowcową o odpowiednich parametrach. W czasie procesu korygowania głównie steruje się kamieniem niskim (kiedy konieczne jest obniżenie w mączce surowcowej zawartości CaO dodaje się większą ilość kamienia o niższej zawartości CaO) i kamieniem wysokim (kiedy konieczne jest podwyższenie w mączce surowcowej zawartości CaO dodaje się większą ilość kamienia o wyższej zawartości CaO). Jeżeli moduł hydrauliczny (MH) jest za wysoki lub za niski, tzn. że w mieszance jest za dużo lub za mało CaO, to mieszankę taką poprawia się stosunkowo łatwo, dodając lub zmniejszając ilość wapienia w jej składzie. W procesie korekcji zwraca się także uwagę na pozostałe, również bardzo istotne składniki chemiczne zestawu surowcowego takie jak: Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O , Cl. I tak w przypadku, gdy moduł krzemianowy (MK) lub moduł glinowy (MG) jest nieodpowiedni, trzeba zmieniać skład chemiczny mieszanki surowcowej, dodając odpowiednich materiałów (dodatków) korygujących. Jeżeli MK jest za wysoki, tzn. jeżeli kamień zawiera za dużo SiO_2 , należy dla utrzymania wartości tego modułu w przepisach granicznych dodać wyliczoną ilość materiału korygującego, zawierającego dużą ilość tlenku żelazowego. Używa się do tego celu przeważnie wypałów pirytowych, rud żelazistych, pyłów żelazonośnych, itp. W przypadku gdyby zaś kamień zawierał za mało SiO_2 , (MK za niski), to do mieszanki surowcowej wprowadzić należy odpowiednią ilość materiału zawierającego dużą ilość SiO_2 . Może to być piasek, gliny o bardzo wysokim MK, tufy, itp. (bardzo istotne jest by była to krzemionka aktywna). Dla zwiększenia MG używa się boksytu, materiału zawierającego od 25 do 80% Al_2O_3 , dla zmniejszenia zaś – dodatków zawierających znaczną ilość tlenku żelazowego, jak rudy żelaziste, wypały pirytowe, pyły żelazonośne, itp. Wprowadzanie dodatków korygujących do mieszanki surowcowej komplikuje proces, ponieważ materiały te muszą być starannie dozowane i dokładnie wymieszane z innymi surowcami. Cementownia posiadająca tzw. złoża kompletne może stosować w ograniczeniu pyły żelazonośne. Oczekiwane (optymalne) składniki mączki piecowej:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
42,90	12,90	4,20	1,90	0,22	0,98	0,07	0,11	0,76

Tak otrzymana mączka surowcowa jest poddawana wypalaniu do klinkieru.

Sposób według wynalazku umożliwia przyspieszenie reakcji chemicznych zachodzących w piecu obrotowym, nie wpływając negatywnie na zmianę właściwości klinkieru, jako półproduktu w wytwarzaniu cementu i zapewnia w efekcie szybszą syntezę klinkieru.

Mieszanka kopaliny w postaci barytów ($BaSO_4$) i fluorytów (CaF_2) działa jako topnik znacznie obniżając temperaturę spiekania, która już przy dodaniu 3% tego związku, spadła około 200°C. Wskutek tego faza ciekła w zakresie najwyższej temperatury ma znacznie zmniejszoną lepkość, co daje dużą ruchliwość reagującym składnikom i ułatwia przez to powstawanie C_3S . Ponadto badania wykazały, że mieszanka kopaliny barytu i fluorytu wpływa dodatnio na ukształtowanie się kryształów C_3S , które w jego

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
19,8	36,4	49,9

Wniosek: W trakcie prowadzenia procesu (Przykład 1) zaobserwowano, że mieszanina surowcowa wzbogacona w odpowiedniej ilości o dodatek kopaliny barytu spowodowała rozpoczęcie procesu klinkieryzacji w temperaturze ok. 1100°C.

Analizując rozkład temperatur w piecu dochodzimy do wniosku, że strefa klinkieryzacji w tym przypadku skróci się o kilka do kilkanaście metrów, co również jest zjawiskiem wykluczającym stosowanie tylko i wyłącznie kopaliny barytowej.

Przykład 2 do celów porównawczych:

Do młyna, w którym mielono mieszaninę surowcową o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	MN	Straty prażenia
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
43,07	12,61	4,10	1,88	0,37	0,95	0,06	0,11	0,70	0,94	35,86

oraz następującym rozdrobnieniu:

ANALIZA SITOWA	
Średnica oczek sita 200μ	Średnica oczek sita 90μ
3,2 ÷ 4,8%	11,2 ÷ 14,8%

wprowadzono dodatek w postaci kopaliny fluorytu (CaF₂) jako topnik.

Do mieszaniny surowcowej dodano 1,0% kopaliny fluorytowej. Tak przygotowany niemiary surowcowy wprowadzono do pieca. Proces wypalania przeprowadzono analogicznie jak bez stosowania powyższego dodatku.

Wyprodukowano klinkier o składzie:

CaO	SiO	Al ₂	Fe ₂	SO ₃	Mg		Na ₂	K ₂ O	Ca		C ₂ S		C ₃ A	AF	Mg	K ₂ S
[%]	[%]	O ₃	O ₃	[%]	O	Cl ⁻	O	[%]	O _w	C ₃ S	[%]	[%]	[%]	[%]	O	O ₄
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
65,	20,	6,8	3,1	0,	1,	0,0	0,	0,	0,	71,	6,	12,	6,	0,	0,4	
38	37	3	7	57	38	15	16	82	10	30	80	40	9	50	0	

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
21,70	38,30	55,10

Wniosek: Dozowanie kopaliny fluorytu do mieszanki surowcowej w tak małej ilości (z uwagi na dużą zawartość CaF_2 w kopalinie) jest bardzo uciążliwe. By tą czynność wykonać konieczne jest posiadanie bardzo precyzyjnego dozownika. Zaobserwowano również utrudnioną homogenizację mieszanki surowcowej (uwarstwienia składników – namierzono partie ze zwiększoną ilością dodatków). Niedokładna homogenizacja mieszanki surowcowej oraz skupiska fluorytu powodowały zakłócenia w procesie klinieryzacji, które zaobserwowano w przepływach materiału na wysokości przewodu wylotowego z 4 cyklonu oraz w szybie do komory wlotowej pieca (naklejanie materiału na ścianach komory i przewodów transportowych). Zjawisko to wyklucza podawanie takiej ilości fluorytu do mieszanki surowcowej.

Przykład 3 do celów porównawczych

Do młynka, w którym mielono mieszankę surowcową o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	MN	Straty prażenia
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
43,07	12,61	4,10	1,88	0,37	0,95	0,06	0,11	0,70	0,94	35,86

oraz następującym rozdrobieniu:

ANALIZA SITOWA	
Srednica oczek sita 200μ	Srednica oczek sita 90μ
3,2 ÷ 4,8%	11,2 ÷ 14,8%

Do mieszanki surowcowej dodano 3,0% wagowych, w stosunku do masy mieszanki surowcowej, mieszanki 3 części kopaliny barytu (o składzie: BaSO_4 od 38% do 93%, CaF_2 od 0,1% do 18%, SiO_2 od 1% do 31%, Fe_2O_3 od 0,1% do 18%, CaCO_3 od 0,1% do 0,8%, Al_2O_3 od 0,01% do 2%) i 2 części kopaliny fluorytowej (o składzie: CaF_2 od 35% do 77%, BaSO_4 od 0,4% do 23%, SiO_2 od 11% do 49%, Fe_2O_3 od 0,1% do 1,5%, CaCO_3 od 0,5% do 8%, Al_2O_3 od 2% do 2,5%), stanowiącej topnik. Tak przygotowany niemięsurowcowy wprowadzono do pieca. Proces wypalania przeprowadzono analogicznie jak bez stosowania powyższych dodatków.

Wyprodukowano klinkier o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	CaO _w	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	AF	O	K ₂ S
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
65,2	20,8	3,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	71,6	6,12	6,0	0,4	0,4	0,4	0,4
38	37	3	7	57	38	15	16	82	10	30	80	40	9	50	0

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
21,70	38,30	55,10

Wniosek: W trakcie prowadzenia procesu (Przykład 3) zaobserwowano, że mieszanina surowcowa wzbogacona w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu spowodowała rozpoczęcie procesu klinkieryzacji (faza ciekła w niedużych ilościach pojawiła się już w komorze wlotu do pieca w temperaturze ok. 915°C). Obecność w spiekonym materiale fazy ciekłej (już na samym początku wlotu do pieca) w tym przypadku jest nieodzownym warunkiem doprowadzenia syntezy klinkieru do zamierzonego końcowego efektu, polegającego na prawie całkowitym zużyciu wolnego tlenu wapniowego przez wysycenie części utworzonego już w niższych temperaturach C₂S do C₃S. Można stwierdzić, że zastosowanie mieszaniny surowcowej wzbogaconej w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu dał optymalne efekty prowadzenia procesu klinkieryzacji oraz wyniki końcowe dot. obniżenia temperatury początkowej klinkieryzacji, obniżenia emisji NO_x, prawie całkowitego zużycia wolnego tlenu wapniowego, podniesienia zawartości alitu w klinkierze, wzrostu wytrzymałości na ściskanie wyprodukowanego klinkieru oraz wzrostu wydajności pieca. Ten sam efekt uzyskano w przykładzie 4 i 7 lecz z uwagi na wyższy koszt zadanego topnika w przykładzie 3 i 4 promowany jest skład mieszaniny topnikowej z przykładu 7. Dodatkowo w trakcie procesu zaobserwowano zwiększoną fazę płynnego klinkieru, który może spowodować (w przypadku nieprecyzyjnego dozowania fluorytu w trakcie przygotowania mączki piecowej – dozowanie ponad wyznaczoną ilość) przedostanie się do chłodnika, co też wyklucza sposób przedstawiony w przykładzie 3.

Przykład 4 do celów porównawczych

Do młyna, w którym mielono mieszaninę surowcową o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	MN	Straty prażenia
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
43,07	12,61	4,1	1,88	0,37	0,95	0,06	0,11	0,7	0,94	35,86

oraz następującym rozdrobnieniu:

ANALIZA SITOWA	
Średnica oczek sita	Średnica oczek sita
200μ	90μ
3,2 ÷ 4,8%	11,2 ÷ 14,8%

Do mieszaniny surowcowej dodano 3,0% wagowych, w stosunku do masy mieszaniny surowcowej, mieszanki 5 części kopaliny barytu (o składzie: BaSO_4 od 38% do 93%, CaF_2 od 0,1% do 18%, SiO_2 od 1% do 31%, Fe_2O_3 od 0,1% do 18%, CaCO_3 od 0,1% do 0,8%, Al_2O_3 od 0,01% do 2%) i 1 części kopaliny fluorytowej (o składzie: CaF_2 od 35% do 77%, BaSO_4 od 0,4% do 23%, SiO_2 od 11% do 49%, Fe_2O_3 od 0,1% do 1,5%, CaCO_3 od 0,5% do 8%, Al_2O_3 od 2% do 2,5%), stanowiącej topnik. Tak przygotowany namiar surowcowy wprowadzono do pieca. Proces wypalania przeprowadzono analogicznie jak bez stosowania powyższych dodatków.

Wyprodukowano klinkier o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	CaO _w	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	F ₂ O	MgO	K ₂ S
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
65,38	20,37	6,83	3,17	0,57	1,38	0,02	0,16	0,82	0,10	71,50	6,60	12,40	6,70	0,50	0,40

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
21,80	38,90	55,90

Wniosek: W trakcie prowadzenia procesu (Przykład 4) zaobserwowano, że mieszanina surowcowa odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu spowodował rozpoczęcie procesu klinkieryzacji (faza ciekła w niedużych ilościach pojawiła się już w komorze wlotu do pieca w temperaturze ok. 925°C). Obecność w spiekonym materiale fazy ciekłej (już na samym początku wlotu do pieca) w tym przypadku jest nieodzownym warunkiem doprowadzenia syntezy klinkieru do zamierzonego końcowego efektu, polegającego na prawie całkowitym zużyciu wolnego tlenu wapniowego przez wysycenie części utworzonego już w niższych temperaturach C_2S do C_3S . Można stwierdzić, że zastosowanie mieszaniny surowcowej wzbogaconej w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu dał optymalne efekty prowadzenia procesu klinkieryzacji oraz wyniki końcowe dot. obniżenia temperatury początkowej klinkieryzacji, obniżenia emisję NO_x , prawie całkowitego zużycia wolnego tlenu wapniowego, podniesienia zawartości alitu w klinkierze, wzrostu wytrzymałości na ściskanie wyprodukowanego klinkieru oraz wzrostu wydajności pieca. Ten sam efekt uzyskano w przykładzie 7 lecz z uwagi na wyższy koszt zadanego topnika w przykładzie 4 oraz konieczność gromadzenia większych zapasów barytu promowany jest skład mieszaniny topnikowej z przykładu 7.

Przykład 5 do celów porównawczych

Do młyna, w którym mielono mieszaninę surowcową o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	MN	Straty prażenia
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
43,07	12,61	4,1	1,88	0,37	0,95	0,06	0,11	0,7	0,94	35,86

oraz następującym rozdrobnieniu:

ANALIZA SITOWA	
Srednica oczek sita 200 μ	Srednica oczek sita 90 μ
3,2 ÷ 4,8%	11,2 ÷ 14,8%

Do mieszaniny surowcowej dodano 3,0% wagowych, w stosunku do masy mieszaniny surowcowej, mieszanki 1 części kopaliny barytu (o składzie: BaSO₄ od 38% do 93%, CaF₂ od 0,1% do 18%, SiO₂ od 1% do 31%, Fe₂O₃ od 0,1% do 18%, CaCO₃ od 0,1% do 0,8%, Al₂O₃ od 0,01% do 2%) i 4 części kopaliny fluorytowej (o składzie: CaF₂ od 35% do 77%, BaSO₄ od 0,4% do 23%, SiO₂ od 11% do 49%, Fe₂O₃ od 0,1% do 1,5%, CaCO₃ od 0,5% do 8%, Al₂O₃ od 2% do 2,5%), stanowiącej topnik. Tak przygotowany namiar surowcowy wprowadzono do pieca. Proces wypalania przeprowadzono analogicznie jak bez stosowania powyższych dodatków.

Wyprodukowano klinkier o składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	CaO _w	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	F ₂ O	MgO	K ₂ S
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
65,38	20,37	6,83	3,17	0,57	1,38	0,02	0,16	0,82	0,10	71,50	6,60	12,40	6,70	0,50	0,40

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
21,80	38,90	55,90

Wniosek: W trakcie prowadzenia procesu (Przykład 5) zaobserwowano, że mieszanina surowcowa wzbogacona w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu spowodował rozpoczęcie procesu klinkieryzacji (faza ciekła w niedużych ilościach pojawiła się już na wylocie cyklonu Nr IV w temperaturze ok. 850°C oraz w znacznej ilości w komorze wlotu do pieca w temperaturze ok. 900°C). Zaobserwowano w przepływach materiału na wysokości przewodu wylotowego z 4 cyklonu oraz w szybie do komory wlotowej pieca (naklejanie materiału na ścianach komory i przewodów transportowych). Zjawisko to wyklucza podawanie takiej mieszaniny topnika do mieszaniny surowcowej. W trakcie procesu zaobserwowano również zwiększoną fazę płynnego klinkieru (podobnie jak w przykładzie 3 lecz ze zdwojoną intensywnością z uwagi na dużo większą ilość fluorytu w mieszance topnikowej), który może spowodować przedostanie się do chłodnika, co też wyklucza sposób przedstawiony w przykładzie 5.

Przykład 6 do celów porównawczych

Poniższe tabele przedstawiają rezultaty badań porównawczych uzyskanych wg. przykładu 7. Porównywano właściwości topnika składającego się z czystych chemicznie siarczanu baru i fluorku wapnia z topnikiem złożonym z barytu i fluorytu (kopaliny). Porównanie dotyczyło zawartości procentowej topnika w kompozycji oraz stosunku ilościowego składników topnika na proces klinkieryzacji i właściwości produktu końcowego.

BaSO ₄ /CaF ₂ (czyste chemicznie)	zawartość procentowa w kompozycji	ilość NO _x (%)	ilość wolnego CaO (%)	Zawartość C3A (%)	wytrzymałość na ściskanie (kPa) po 2dn./7dn./28dn.
3:2	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
5:1	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
1:4	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
4:1	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
3:2	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
5:1	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
1:4	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
4:1	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
3:2	3	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	3	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	3	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
3:2	3,5	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
3:2	4	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90

baryt/fluoryt (kopaliny)	zawartość procentowa w kompozycji	ilość NOx (%)	ilość wolnego CaO (%)	Zawartość C3A (%)	wytrzymałość na ściskanie (kPa) po 2dn./7dn./28dn.
3:2	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
5:1	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
1:4	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
4:1	2	300-350	0,8	poniżej 65,00	<19,00/<34,00/<45,00
3:2	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
5:1	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
1:4	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
4:1	2,5	300-350	0,5	poniżej 67,00	<20,00/<35,00/<46,00
3:2	3	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	3	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	3	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	3	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
3:2	3,5	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	3,5	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
3:2	4	250-300	0,1	71,3	21,70/38,30/55,10
5:1	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
1:4	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90
4:1	4	250-300	0,1	71,5	21,80/38,90/55,90

Przykład 7 wg. wynalazku – kompozycja do otrzymywania klinkieru:

Do młyna, w którym mielono mieszaninę surowcową o module krzemianowym od 1,8 do 2,6, module glinowym od 2,0 do 2,2, zawartości alkaliów od 0,15 do 1,2% i składzie:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	MN	Straty prażenia
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
43,07	12,61	4,10	1,88	0,37	0,95	0,06	0,11	0,70	0,94	35,86

oraz następującym rozdrobnieniu:

ANALIZA SITOWA	
Srednica oczek sита 200 μ	Srednica oczek sита 90 μ
3,2 ÷ 4,8%	11,2 ÷ 14,8%

Do mieszaniny surowcowej dodano 3,0% wagowych, w stosunku do masy mieszaniny surowcowej, mieszanki 4 części kopaliny barytu (o składzie: BaSO₄ od 38% do 93%, CaF₂ od 0,1% do 18%, SiO₂ od 1% do 31%, Fe₂O₃ od 0,1% do 18%, CaCO₃ od 0,1% do 0,8%, Al₂O₃ od 0,01% do 2%) i 1 części kopaliny fluorytowej (o składzie: CaF₂ od 35% do 77%, BaSO₄ od 0,4% do 23%, SiO₂ od 11% do 49%, Fe₂O₃ od 0,1% do 1,5%, CaCO₃ od 0,5% do 8%, Al₂O₃ od 2% do 2,5%), stanowiącej topnik. Tak przygotowany niemierny surowcowy wprowadzono do pieca. Proces wypalania przeprowadzono analogicznie jak bez stosowania powyższych dodatków.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku obniżono temperaturę klinkieryzacji o około 200°C, obniżono emisję NO_x o około 150 jednostek. Zawartość wolnego wapna odnotowano na poziomie 0,1% a wydajność pieca wyrażona poprzez ilość zużytego do wypalania wsadu surowcowego wzrosła o 10%.

Wyprodukowano klinkier o składzie:

C	Na ₂ O	K ₂ O	CaO _w	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A	MgO	K ₂ S						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	l	Na ₂ O	K ₂ O	CaO _w	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A	MgO	O ₄	
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
65,38	20,37	6,83	3,17	0,57	1,38	0,02	0,16	0,82	0,10	71,50	6,60	12,40	6,70	0,50	0,40

Wytrzymałość wyprodukowanego klinkieru na ściskanie		
2 dn.	7 dn.	28 dn.
[MPa]	[MPa]	[MPa]
21,80	38,90	55,90

Wniosek: W trakcie prowadzenia procesu (Przykład 7) zaobserwowano, że mieszanina surowcowa wzbogacona w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu spowodował rozpoczęcie procesu klinkieryzacji (faza ciekła w niedużych ilościach pojawiła się już w komorze wlotu do pieca w temperaturze ok. 925°C). Obecność w spiekonym materiale fazy ciekłej (już na samym początku wlotu do pieca) w tym przypadku jest nieodzownym warunkiem doprowadzenia syntezy klinkieru do zamierzonego końcowego efektu, polegającego na prawie całkowitym zużyciu

wolnego tlenu wapniowego przez wysycenie części utworzonego już w niższych temperaturach C_2S do C_3S . Można stwierdzić, że zastosowanie mieszaniny surowcowej wzbogaconej w odpowiedniej proporcji o dodatek mieszanki kopaliny barytu i fluorytu dał optymalne efekty prowadzenia procesu klinkieryzacji oraz wyniki końcowe dot. obniżenia temperatury początkowej klinkieryzacji, obniżenia emisję NO_x , prawie całkowitego zużycia wolnego tlenu wapniowego, podniesienia zawartości alitu w klinkierze, wzrostu wytrzymałości na ściskanie wyprodukowanego klinkieru oraz wzrostu wydajności pieca.

Przykład 8 wg. wynalazku – sposób otrzymywania klinkieru z topnikiem barytowo-fluorytowym:

Sposób wytwarzania klinkieru z kompozycji do wytwarzania klinkieru polegający na tym, że kolejno urabia się kamienną mieszaninę surowcową. W następnym etapie kruszy się kamienną mieszaninę surowcową i do tak przygotowanej mieszaniny dodaje składniki korygujące, jak np. pyły żelazonośne, i topnik w postaci kamienistej, ujawniony w przykładzie 7, w ilości 3% masowych względem masy kamiennej mieszaniny surowcowej. Wstępnie ujednoczoną gruboziarnistą (kamienną) mieszaninę surowcową homogenizuje się oraz koryguje, jeśli jest to konieczne, w młynie. Po uzyskaniu pożądanego technologicznie stopnia ziarnistości, co jest potwierdzane za pomocą analizy sitowej, uzyskaną mączkę surowcową przenosi się do pieca i wypala. W kolejnym kroku chłodzi się otrzymany klinkier.

Topnik dodaje się na etapie mielenia by uzyskać taki sam stopień rozdrobnienia topnika, jak mąka surowcowa otrzymana po mieleniu kamiennej mieszaniny surowcowej, z uwagi na homogeniczność mączki surowcowej dozowanej do układu pieca. Wówczas ujednoczenie składników w procesie przebiega bez problemów, kiedy składniki posiadają ten sam stopień rozdrobnienia.

Skład koryguje się w celu otrzymania takiego zestawu surowców podstawowych (do zestawu surowców podstawowych zaliczamy tzw. złożę kamienia niskiego, złożę kamienia średniego, złożę kamienia wysokiego) by w procesie wspólnego mielenia otrzymać mączkę surowcową o odpowiednich parametrach. W czasie procesu korygowania głównie steruje się zawartością kamienia niskiego (kiedy konieczne jest obniżenie w mączce surowcowej zawartości CaO dodaje się większą ilość kamienia o niższej zawartości CaO) i zawartością kamienia wysokiego (kiedy konieczne jest podwyższenie w mączce surowcowej zawartości CaO dodaje się większą ilość kamienia o wyższej zawartości CaO). Oczekiwany (optymalny) skład mączki piecowej:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
42,90	12,90	4,20	1,90	0,22	0,98	0,07	0,11	0,76

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja do wytwarzania klinkieru składająca się z mieszaniny surowcowej o składzie w procentach wagowych: CaO 43,07%, SiO₂ 12,61%, Al₂O₃ 4,10%, Fe₂O₃ 1,88%, SO₃ 0,37%, MgO 0,95%, Cl⁻ 0,06%, Na₂O 0,1%, K₂O 0,70%, MN 0,94% i topnika, **znamienna tym**, że mieszanina surowcowa ma moduł krzemianowy od 1,8 do 2,6, moduł glinowy od 2,0 do 2,2, zawartość alkaliów od 0,15% do 1,2%, o pozostałości na sicie 200 μm od 3,2% do 4,8% oraz pozostałości na sicie 90 μm od 11,2% do 14,8%, i zawiera topnik barytowo-fluorytowy zawierający 4 części naturalnej kopaliny barytowej, zawierającej w procentach wagowych: BaSO₄ od 38% do 93%, CaF₂ od 0,1% do 18%, SiO₂ od 1% do 31%, Fe₂O₃ od 0,1% do 18%, CaCO₃ od 0,1% do 0,8%, Al₂O₃ od 0,01% do 2% i 1 część naturalnej kopaliny fluorytowej, zawierającej w procentach wagowych: CaF₂ od 35% do 77%, BaSO₄ od 0,4% do 23%, SiO₂ od 11% do 49%, Fe₂O₃ od 0,1% do 1,5%, CaCO₃ od 0,5% do 8%, Al₂O₃ od 2% do 2,5%, przy czym topnik barytowo-fluorytowy jest dodawany w ilości 3% masowych względem masy mieszaniny surowcowej.

2. Sposób wytwarzania klinkieru z kompozycji do wytwarzania klinkieru polegający na tym, że kolejno urabia się kamienną mieszaninę surowcową, kruszy się kamienną mieszaninę surowcową, miele się kamienną mieszaninę surowcową wraz z dodatkiem korygującym i topnikiem, koryguje i homogenizuje, wypala mączkę mieszaniny surowcowej, chłodzi klinkier, **znamienny tym**, że do mieszaniny surowcowej o pozostałości na sicie 200 μm od 3,2% do 4,8% oraz pozostałości na sicie 90 μm od 11,2% do 14,8% jest dodawany w ilości 3% masowych względem masy mieszaniny surowcowej na etapie mielenia mieszaniny surowcowej z dodatkami topnik barytowo-fluorytowy zawierający 4 części naturalnej kopaliny barytowej, zawierającej w procentach wagowych: BaSO_4 od 38% do 93%, CaF_2 od 0,1% do 18%, SiO_2 od 1% do 31%, Fe_2O_3 od 0,1% do 18%, CaCO_3 od 0,1% do 0,8%, Al_2O_3 od 0,01% do 2% i 1 część naturalnej kopaliny fluorytowej, zawierającej w procentach wagowych: CaF_2 od 35% do 77%, BaSO_4 od 0,4% do 23%, SiO_2 od 11% do 49%, Fe_2O_3 od 0,1% do 1,5%, CaCO_3 od 0,5% do 8%, Al_2O_3 od 2% do 2,5%.