

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245590 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439921**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.26 BUP 26/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.02 WUP 36/2024**

(51) MKP:

C04B 7/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**PGE POLSKA GRUPA ENERGETYCZNA
SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**TOMASZ BARAN, Bydlin, PL
MICHAŁ WIECZOREK, Kraków, PL
BARBARA DYBEK, Kuźnica Ligocka, PL
PIOTR ŻURAD, Binarowa, PL
ANDRZEJ PRZYBYCIN, Duchnice, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Magdalena Maksimowska,
Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego i jego zastosowanie

PL 245590 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego i jego zastosowanie do produkcji cementu portlandzkiego.

Cement to materiał wiążący otrzymywany z surowców mineralnych poprzez wypalanie a następnie zmielenie otrzymanego klinkieru. Produkcja cementu stwarza szerokie możliwości wykorzystania odpadów jako zamienników nieodnawialnych, mineralnych surowców kopalnianych. Działalność taka jest zgodna z jedną z podstawowych zasad zrównoważonego rozwoju, która zakłada racjonalne gospodarowanie nieodnawialnymi zasobami i zastępowanie ich substytutami.

W stanie techniki znane są różne klinkieru do produkcji spoiw hydraulicznych. Patent europejski EP1781579 ujawnia klinkier sulfoglinowy o wysokiej zawartości belitu, sposób jego wytwarzania i jego zastosowanie do przygotowania spoiw hydraulicznych. Klinkier ten zawiera belit-sulfoglinowy mający następujący skład mineralogiczny: 5 do 25%, korzystnie 10 do 20%, fazy glinożelazianu wapniowego o składzie odpowiadającym wzorowi ogólnemu C2AXF(1-X), z X zawartym między 0,2 i 0,8, 15 do 30%, korzystnie 20 do 30% fazy sulfoglinianu wapnia „ye'limite” (C4A3\$), 40 do 75%, korzystnie 45 do 65% belitu (C2S), od 0,01 do 10% jednej z licznych faz mineralnych wybranych spośród siarczanów wapnia, siarczanów metali alkalicznych, perowskitu, glinianów wapnia, gelenitu, wolnego wapna i peryklazu, i/lub fazy szklistej takiej jak żużel wielkopieczowy lub szkło hydrauliczne.

Klinkier portlandzki jest materiałem hydraulicznym, stanowiącym półprodukt w procesie wytwarzania cementu. Jak wiadomo z praktyki przemysłowej i wielu podręczników 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, W. Kurdowski, pt. Chemia cementu i betonu, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2010, PWN Warszawa 2010, do produkcji klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się surowce zapewniające uzyskanie namiaru surowcowego o odpowiednich relacjach pomiędzy zawartościami CaO, SiO₂, Al₂O₃, i Fe₂O₃.

W stanie techniki znane są również zestawy surowcowe do wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Patent polski PL233349 ujawnia zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego zawierający naturalne wapienie, margle, surowce ilaste oraz surowce odpadowe pochodzenia przemysłowego, w tym popioły lotne i żużle paleniskowe ze spalania węgla kamiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków w % wagowych wynoszą: 41–50 CaO, 12–16 SiO₂, 2–5 Al₂O₃ i 1–3 Fe₂O₃, charakteryzujący się tym, że zawiera 1–100% wagowych wapna pokarbidowego powstałego w wyniku produkcji acetylenu z karbidu, zestawionego z mieszkanką popiołowo-żużlową w stosunku wagowym od 2:1 do 4:1, przy czym wapno pokarbidowe składa się w % wagowych z: 60–75 CaO, 1–5 SiO₂, 0,5–3 Al₂O₃, 0–1 Fe₂O₃, 0–1 SO₃, 0–1 MgO, 0–0,1 Na₂O, 0–0,1 K₂O, 0–0,2 TiO₂, 0–0,2 P₂O₅, a straty prażenia stanowią 20–34% wagowych, przy czym średnia wielkość ziaren wapna pokarbidowego wynosi od 20 do 60 μm, natomiast mieszkanka popiołowo-żużlowa zawiera w % wagowych: 1–5 CaO, 42–52 SiO₂, 16–24 Al₂O₃, 5–12 Fe₂O₃, 0–4 SO₃, 0–2 MgO, 0–2 TiO₂, a średnia wielkość ziaren mieszanki popiołowo-żużlowej wynosi od 0,1 do 1,5 mm.

Patent polski PL229385 ujawnia z kolei zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego zawierający naturalne wapienie, margle, surowce ilaste oraz surowce odpadowe pochodzenia przemysłowego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków w % wagowych wynoszą 41–48 CaO, 12–16 SiO₂ 2–5 Al₂O₃ i 1–3 Fe₂O₃, charakteryzujący się tym, że surowiec odpadowy stanowi wapno pokarbidowe powstałe w wyniku produkcji acetylenu z karbidu, zawarte w zestawie surowcowym w ilości 1–35 wagowych z: 60–75 CaO, 1–5 SiO₂, 0,5–3 Al₂O₃, 0–1 Fe₂O₃, 0–1 SO₃, 0–1 MgO, 0–0,1 Na₂O, 0–0,1 K₂O, 0–2 TiO₂, 0–0,2 P₂O₅, a straty prażenia stanowią 20–34% wagowych, natomiast średnia wielkość wapna pokarbidowego zawiera się w przedziale od 20 do 60 μm.

W dalszej części opisu wynalazku będą stosowane następujące skróty, aby określić składniki mineralne cementu, a tym samym rodzaj wytworzonego spoiwa (wszystkie wartości wyrażone w [% wag.]

Moduł nasycenia wapnem wg Kinda, MN, wyrażony wzorem:

$$M_N = \frac{CaO - (CaO_w + 1,65 \cdot Al_2O_3 + 0,35 \cdot Fe_2O_3 + 0,7 \cdot SiO_2)}{2,8 \cdot (SiO_2 - SiO_{2w})}$$

Wartość modułu nasycenia wapnem wg Kinda powinna być zawarta w granicach (0,8 ÷ 0,98).

Moduł hydrauliczny, wyrażony wzorem:

$$M_h = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Wartość modułu hydraulicznego powinna być zawarta w granicach (2,1 ÷ 3,5).

Moduł glinowy, M_G , wyrażony wzorem:

$$M_G = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Wartość modułu glinowego powinna być zawarta w granicach (1,0 ÷ 3,0).

Moduł krzemianowy M_K , wyrażony wzorem:

$$M_K = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Wartość modułu krzemianowego powinna być zawarta w granicach (1,7 ÷ 3,5).

Moduł nasycenia wapnem LSF, Lime Saturation Factor – określający skład chemiczny zestawu surowcowego zapewniający możliwie wysokie (optymalne) związane CaO w wypalonym klinkierze wyrażony wzorem:

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

Wartość modułu nasycenia wapnem, zwykle wyrażana w procentach powinna być zawarta w granicach (95 ÷ 100)%.

Przeliczenia składu chemicznego na skład mineralogiczny można dokonać z wykorzystaniem wzorów Bogue'a – które mówią o tym, że wzory chemiczne tlenków i minerałów są tożsame z ich wartością:

$$C_3S = 4,07 C - 7,6 S - 1,43 F - 6,72 A$$

$$C_2S = 8,6 S + 1,07 F + 5 A - 3 C$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

Gdzie:

$$F - Fe_2O_3; A - Al_2O_3; S = SiO_2 - SiO_2 \text{ nierozpuszczalne}$$

$$C = CaO - CaO_{\text{wolne}} - 0,7 SO_3$$

Skład mineralny wg metody Bogue'a:

C_3S – alit (krzemian trójwapniowy),

C_2S – belit (krzemian dwuwapniowy),

C_3A – celit (glinian trójwapniowy)

C_4AF – brownmilleryt (glinian dwuwapniowy)

Wykorzystanie, w wielkotonażowym procesie, pozyskiwania nadkładowych kopalin towarzyszących wydobywaniu węgla brunatnego, w tym kredy jeziornej (której właściwości odpowiadają surowcom o wysokiej zawartości węglanu wapnia), to możliwość zagospodarowania wielu milionów ton ubocznych produktów wydobywania tj.: kredy jeziornej, pisaków, materiałów ilastych, które do tej pory w większości mieszane były z masami ziemno-skalnymi jako nadkład i pozbawiane cech użytkowych surowca. Powiązanie pozyskania i przetworzenia kopalin towarzyszących wydobywaniu węgla oznacza odejście od gospodarki liniowej (pochłaniającej

ogromną masę surowców nieodnawialnych i produkującą znaczne ilości odpadów) i jest wyjściem naprzeciw szeroko postulowanym zasadom Gospodarki Obiegu Zamkniętego.

Dlatego celem wynalazku było opracowanie zestawów surowcowych do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, które pozwalałyby zagospodarować złoża kredy jeziornej – kopaliny nadkładowej towarzyszącej wydobyciu węgla brunatnego, a także uzyskać klinkier i cement portlandzki o pożądanych właściwościach.

Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego według wynalazku zawiera 75–80% wag. naturalnego wapienia, 7–17% wag. skały osadowej, 0,4–0,8% wag. zendry oraz 4–15% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 12–15% wag. SiO_2 , 3–4,5% wag. Al_2O_3 , 1,6–2,2% wag. Fe_2O_3 , 42–44% wag. CaO , charakteryzuje się tym, że naturalny wapień stanowi kreda jeziorna.

Korzystnie skała osadowa jest wybrana z grupy obejmującej piasek i ił.

Korzystnie zestaw według wynalazku zawiera 78,47% wag. kredy jeziornej, 10,06% wag. piasku, 0,49% wag. zendry oraz 10,98% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 14,07% wag. SiO_2 , 3,29% wag. Al_2O_3 , 1,73% wag. Fe_2O_3 , 43,45 % wag. CaO .

Alternatywnie korzystnie zestaw według wynalazku zawiera 77,15% wag. kredy jeziornej, 8,43% wag. piasku, 0,54% wag. zendry oraz 13,88% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 13,39% wag. SiO_2 , 4,06% wag. Al_2O_3 , 2,03% wag. Fe_2O_3 , 43,39% wag. CaO .

Alternatywnie korzystnie zestaw według wynalazku zawiera 78,60% wag. kredy jeziornej, 15,57% wag. iłu, 0,70% wag. zendry oraz 5,14% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 13,12% wag. SiO_2 , 3,97% wag. Al_2O_3 , 1,99% wag. Fe_2O_3 , 42,51% wag. CaO .

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie zestawu według wynalazku do produkcji cementu portlandzkiego.

Klinkier portlandzki to wytworzony półprodukt, do którego dodawany jest regulator czasu wiązania, a następnie mielony celem uzyskania cementu portlandzkiego.

W zależności od założonych wymagań cement portlandzki odpowiadać powinien wartościom normowym opisanym w PN-EN 197-1:2012 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”.

Jako główną zaletę wynalazku należy wskazać to, że cement portlandzki wytworzony z zastosowaniem zestawów surowcowych według wynalazku charakteryzuje się cechami typowego CEM I o szybko wzrastającej wytrzymałości wczesnej, wysokim ciepłem hydratacji i krótkim czasie wiązania. Minimalna wytrzymałość normowa otrzymanych zapraw na ściskanie, po 28 dniach twardnienia, wynosi 42,5 MPa. Otrzymany cement portlandzki spełnia zakładany efekt, otrzymany w całości z materiałów nadkładowych oraz odpadowych, zgodnie z modelem gospodarki cyrkularnej, spełniający wymogi normowe i odpowiadający klasie cementu CEM I 42,5R.

Opis rysunków

Fig. 1 przedstawia dyfraktometrię składu chemicznego surowców klinkierowych. Fig. 1A przedstawia dyfraktogram kredy jeziornej. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w próbce są kalcyt i kwarc. Fig. 1B przedstawia dyfraktogram piasku. Główną fazą zidentyfikowaną w próbce jest kwarc. Pozostałe fazy zidentyfikowano w małych ilościach (bardzo małe intensywności refleksów linii). Fig. 1C przedstawia dyfraktogram iłu. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w próbce są minerały kwarc, kaolinit i illit. W małych ilościach zidentyfikowano kalcyt. Fig. 1D przedstawia dyfraktogram zendry. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w próbce są magnetyt, wustyt i hematyt. Fig. 1E przedstawia dyfraktogram popiołu wapiennego. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w badanej próbce są kwarc, gelenit, anhydryt, albit i hematyt. Pozostałe fazy zidentyfikowano w małych ilościach (bardzo małe intensywności refleksów linii). Fig. 1F przedstawia dyfraktogram gipsu. Główną fazą zidentyfikowaną w badanej próbce jest gips. Kalcyt i kwarc występują w bardzo małych ilościach (bardzo małe intensywności refleksów linii).

Fig. 2 przedstawia przykładowe dyfraktogramy dla każdego wypalonego zestawu I–III uzyskane podczas procesu wypału. Fig. 2A przedstawia dyfraktogram Zestawu I. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w badanej próbce są alit (Calcium silicate-czerwony), belit (dicalcium silicate-niebieski), glinian trójwapienny (tricalcium aluminate-zielony) i brownmillerit (brownmillerite-szary). W mniejszej ilości (bardzo małe intensywności refleksów linii) występuje wolne wapno CaO_w , którego ilość oznaczona metodą glikolową wynosi 1,5%. Fig. 2B przedstawia dyfraktogram Zestawu II. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w badanej próbce są alit, belit, glinian trójwapienny i brownmillerit. W mniejszej ilości występuje wolne wapno CaO_w , którego ilość oznaczona metodą glikolową wynosi 1,4%. Fig. 2C przedstawia dyfraktogram Zestawu III. Głównymi fazami zidentyfikowanymi w badanej próbce są alit, belit, glinian

trójwapienny i brownmilleryt. W mniejszej ilości występuje wolne wapno CaO_w , którego ilość oznaczona metodą glikolową wynosi 1,7%.

Fig. 3 przedstawia dyfraktogramy z pomiarów składu fazowego podczas wypalania zestawów surowcowych dla każdego wypalonego zestawu I–III. Fig. 3A przedstawia dyfraktogram Zestawu I. Głównymi fazami identyfikowanymi w badanej próbce są alit, belit, glinian trójwapienny i brownmilleryt. W mniejszej ilości (bardzo małe intensywności refleksów linii) występuje wolne wapno CaO_w (1,6%). Fig. 3B przedstawia dyfraktogram Zestawu II. Głównymi fazami identyfikowanymi w badanej próbce są alit, belit, glinian trójwapienny i brownmilleryt. W mniejszej ilości (bardzo małe intensywności refleksów linii) występuje wolne wapno CaO_w (1,3%). Fig. 3C przedstawia dyfraktogram Zestawu III. Głównymi fazami identyfikowanymi w badanej próbce są alit, belit, glinian trójwapienny i brownmilleryt. W mniejszej ilości (bardzo małe intensywności refleksów linii) występuje wolne wapno CaO_w , którego ilość oznaczona metodą glikolową wynosi 1,8%.

Przykłady wykonania

Przykład 1 – Skład chemiczny i fazowy surowców

Wyniki badań składu chemicznego surowców zamieszczono w tabeli 1. Badania składu chemicznego surowców wykonano metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (XRF). Wyniki badań składu fazowego surowców wykonane metodą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD przedstawiono na Figurach 1A–1F. Wszystkie surowce przed analizami XRF i XRD zostały wysuszone do stałej masy, rozdrobnione i zhomogenizowane. Flomogenizacja i mielenie surowców zostało przeprowadzone do pozostałości maksymalnie 5% na sicie 0,090 mm.

Tabela 1. Skład chemiczny surowców

| Składnik | Opis surowca | | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|-------|--------|-----------------|-------|
| | Kreda jeziorna | Piasek | łt | Zendra | Popiół wapienny | Gips |
| | % masy | | | | | |
| Straty prażenia | 45,15 | 0,50 | 7,71 | + 4,31 | 4,79 | 21,43 |
| SiO_2 | 1,48 | 94,72 | 66,62 | 0,42 | 30,71 | 1,13 |
| Al_2O_3 | 0,08 | 1,98 | 16,02 | 0,07 | 27,58 | 0,15 |
| Fe_2O_3 | 0,16 | 1,30 | 4,56 | 98,01 | 9,11 | 0,17 |
| CaO | 52,29 | 0,19 | 1,85 | 0,25 | 21,82 | 33,61 |
| MgO | 0,14 | 0,06 | 1,33 | 0,04 | 1,07 | 0,04 |
| SO_3 | 0,57 | 0,00 | 0,06 | 0,02 | 3,44 | 43,42 |
| K_2O | 0,02 | 0,88 | 0,80 | 0,00 | 0,16 | 0,01 |
| Na_2O | 0,00 | 0,27 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,00 |
| P_2O_5 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,43 | 0,04 |
| TiO_2 | 0,01 | 0,05 | 0,90 | 0,01 | 0,70 | 0,00 |
| Mn_2O_3 | 0,04 | 0,01 | 0,06 | 0,90 | 0,07 | 0,00 |
| SrO | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,06 | 0,01 |
| ZnO | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |

Przykład 2 – Opracowanie składów mieszanek surowcowych

Na podstawie składu chemicznego surowców z przykładu 1 opracowano i obliczono składy 3 zestawów surowcowych do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, a mianowicie:

Zestaw I składający się z kredy jeziornej, piasku, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 78,47% wag., 10,06% wag., 0,49% wag., 10,98% wag.

Zestaw II składający się z kredy jeziornej, piasku, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 77,15% wag., 8,43% wag., 0,54% wag., 13,88% wag.

Zestaw III składający się z kredy jeziornej, łu, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 78,60% wag., 15,57% wag., 0,70% wag., 5,14% wag.

Dla Zestawów I do III obliczono stałe parametry dla klinkieru portlandzkiego (MN, MK, MG), tj. typowe parametry dla klinkierów przemysłowych. Wyniki obliczeń składu zestawów surowcowych przedstawiono w tabelach 2–4. W tabelach tych przedstawiono udziały surowców dla poszczególnych zestawów surowcowych oraz teoretyczne składy chemiczne i fazowe klinkierów portlandzkich. W składzie fazowym klinkierów założono udział 1,5% wolnego wapna CaO_w , który dla przemysłowych klinkierów portlandzkich waha się najczęściej w przedziale 1–2, osiągając czasami nawet 3%.

Tabela 2. Zestaw I. Klinkier o zawartości C3A wynoszącej 9%

| Założenia i obliczenia | |
|------------------------|------|
| MN | 0,95 |
| MK | 2,80 |
| MG | 1,90 |

| Skład chemiczny surowca, % masy | | | | |
|---------------------------------|----------------|--------|--------|-----------------|
| Surowiec: | Kreda jeziorna | Piasek | Zendra | Popiół wapienny |
| Strata prażenia | 45,15 | 0,50 | | 4,79 |
| SiO_2 | 1,48 | 94,72 | 0,42 | 30,71 |
| Al_2O_3 | 0,08 | 1,98 | 0,07 | 27,58 |
| Fe_2O_3 | 0,16 | 1,30 | 98,01 | 9,11 |
| CaO | 52,29 | 0,19 | 0,25 | 21,82 |
| MgO | 0,14 | 0,06 | 0,04 | 1,07 |
| SO_3 | 0,57 | | 0,02 | 3,44 |
| Na_2O | | 0,27 | 0,04 | 0,06 |
| K_2O | 0,02 | 0,88 | | 0,16 |
| Reszta | 0,11 | 0,10 | 1,15 | 1,26 |

| Obliczone proporcje | | |
|---------------------|-------|--------|
| Kreda jeziorna | 78,47 | % masy |
| Piasek | 10,06 | |
| Zendra | 0,49 | |
| Popiół wapienny | 10,98 | |

| | 100% mieszaniny | Klinkier praktyczny |
|-------------------------|-----------------|---------------------|
| Strata prażenia | 36,01 | - |
| SiO_2 | 14,07 | 21,98 |
| Al_2O_3 | 3,29 | 5,14 |
| Fe_2O_3 | 1,73 | 2,71 |
| CaO | 43,45 | 67,90 |
| MgO | 0,23 | 0,37 |
| SO_3 | 0,83 | 1,29 |
| Na_2O | 0,03 | 0,05 |
| K_2O | 0,12 | 0,19 |
| Reszta | 0,24 | 0,38 |
| | CaO_w | 1,50 |

| MODUŁY CHARAKTERYZUJĄCE KLINKIER | | | |
|----------------------------------|------|------|-----|
| MN | MK | MG | LSF |
| 0,91 | 2,80 | 1,90 | 98 |

| POTENCJALNY SKŁAD FAZOWY KLINKIERU WG BOGUE'A | | | | |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| % C_3S | % C_2S | % C_3A | % C_4AF | % $\text{C}\bar{\text{S}}$ |
| 61,1 | 16,9 | 9,0 | 8,2 | 2,2 |

Tabela 3. Zestaw II. Klinkier o zawartości C₃A wynoszącej 11%. Receptura dla maksymalnej ilości popiołu wapiennego w zestawie surowcowym (dla piasku w zestawie).

| Założenia i obliczenia | |
|------------------------|------|
| MN | 0,96 |
| MK | 2,20 |
| MG | 2,00 |

| Skład chemiczny surowca, % masy | | | | |
|---------------------------------|----------------|--------|--------|-----------------|
| Surowiec: | Kreda jeziorna | Piasek | Zendra | Popiół wapienny |
| Strata prażenia | 45,15 | 0,50 | | 4,79 |
| SiO ₂ | 1,48 | 94,72 | 0,42 | 30,71 |
| Al ₂ O ₃ | 0,08 | 1,98 | 0,07 | 27,58 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,16 | 1,30 | 98,01 | 9,11 |
| CaO | 52,29 | 0,19 | 0,25 | 21,82 |
| MgO | 0,14 | 0,06 | 0,04 | 1,07 |
| SO ₃ | 0,57 | | 0,02 | 3,44 |
| Na ₂ O | | 0,27 | 0,04 | 0,06 |
| K ₂ O | 0,02 | 0,88 | | 0,16 |
| Reszta | 0,11 | 0,10 | 1,15 | 1,26 |

| Obliczone proporcje | | |
|---------------------|-------|--------|
| Kreda jeziorna | 77,15 | % masy |
| Piasek | 8,43 | |
| Zendra | 0,54 | |
| Popiół wapienny | 13,88 | |

| | 100% mieszaniny | Klinkier praktyczny |
|--------------------------------|------------------|---------------------|
| Strata prażenia | 35,54 | - |
| SiO ₂ | 13,39 | 20,77 |
| Al ₂ O ₃ | 4,06 | 6,29 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,03 | 3,15 |
| CaO | 43,39 | 67,31 |
| MgO | 0,26 | 0,41 |
| SO ₃ | 0,92 | 1,42 |
| Na ₂ O | 0,03 | 0,05 |
| K ₂ O | 0,11 | 0,17 |
| Reszta | 0,27 | 0,43 |
| | CaO _w | 1,50 |

| MODUŁY CHARAKTERYZUJĄCE KLINKIER | | | |
|----------------------------------|------|------|-----|
| MN | MK | MG | LSF |
| 0,92 | 2,20 | 2,00 | 100 |

| POTENCJALNY SKŁAD FAZOWY KLINKIERU WG BOGUE'A | | | | |
|---|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| %C ₃ S | %C ₂ S | %C ₃ A | %C ₄ AF | %C ₅ |
| 59,2 | 14,9 | 11,3 | 9,6 | 2,4 |

Tabela 4. Zestaw III. Klinkier o zawartości C_3A wynoszącej 11%. Receptura dla maksymalnej ilości popiołu wapiennego w zestawie surowcowym (dla it w zestawie).

| Założenia i obliczenia | |
|------------------------|------|
| MN | 0,96 |
| MK | 2,20 |
| MG | 2,00 |

| Skład chemiczny surowca, % masy | | | | |
|---------------------------------|----------------|-------|--------|-----------------|
| Surowiec: | Kreda jeziorna | it | Zendra | Popiół wapienny |
| Strata prażenia | 45,15 | 7,71 | | 4,79 |
| SiO_2 | 1,48 | 66,62 | 0,42 | 30,71 |
| Al_2O_3 | 0,08 | 16,02 | 0,07 | 27,58 |
| Fe_2O_3 | 0,16 | 4,56 | 98,01 | 9,11 |
| CaO | 52,29 | 1,85 | 0,25 | 21,82 |
| MgO | 0,14 | 1,33 | 0,04 | 1,07 |
| SO_3 | 0,57 | 0,06 | 0,02 | 3,44 |
| Na_2O | | 0,03 | 0,04 | 0,06 |
| K_2O | 0,02 | 0,80 | | 0,16 |
| Reszta | 0,11 | 1,02 | 1,15 | 1,26 |

| Obliczone proporcje | | |
|---------------------|-------|--------|
| Kreda jeziorna | 78,60 | % masy |
| it | 15,57 | |
| Zendra | 0,70 | |
| Popiół wapienny | 5,14 | |

| | 100% mieszanki | Klinkier praktyczny |
|-----------------|----------------|---------------------|
| Strata prażenia | 36,93 | - |
| SiO_2 | 13,12 | 20,80 |
| Al_2O_3 | 3,97 | 6,30 |
| Fe_2O_3 | 1,99 | 3,15 |
| CaO | 42,51 | 67,40 |
| MgO | 0,37 | 0,59 |
| SO_3 | 0,63 | 1,01 |
| Na_2O | 0,01 | 0,01 |
| K_2O | 0,15 | 0,24 |
| Reszta | 0,32 | 0,50 |
| | CaO_w | 1,50 |

| MODUŁY CHARAKTERYZUJĄCE KLINKIER | | | |
|----------------------------------|------|------|-----|
| MN | MK | MG | LSF |
| 0,92 | 2,20 | 2,00 | 100 |

| POTENCJALNY SKŁAD FAZOWY KLINKIERU WG BOGUE'A | | | | |
|---|----------|----------|-----------|--------------|
| % C_3S | % C_2S | % C_3A | % C_4AF | % $C\bar{S}$ |
| 60,5 | 14,0 | 11,4 | 9,6 | 1,7 |

Przykład 3 – Wykonanie zestawów surowcowych

Każdy zestaw przygotowano poprzez dokładne odważenie składników i homogenizację, zgodnie z obliczonym udziałem.

Celem przygotowania zestawów do wypału, poszczególne surowce zgranulowano, wysuszono oraz zhomogenizowano, przygotowując ok. 500 kg próby surowcowej. Homogenizację i mielenie surowców przeprowadzono do pozostałości maksymalnie 5% na sicie 0,090 mm.

Dla Zestawu I składającego się z kredy jeziornej, piasku, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 78,47% wag., 10,06% wag., 0,49% wag., 10,98% wag, odważono ok. 400 kg kredy jeziornej, ok. 50 kg piasku, ok. 2 kg zendry i ok. 50 kg popiołu wapiennego.

Dla Zestawu II składającego się z kredy jeziornej, piasku, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 77,15% wag., 8,43% wag., 0,54% wag., 13,88% wag, odważono ok. 400 kg kredy jeziornej, ok. 30 kg piasku, ok. 2 kg zendry i ok. 70 kg popiołu wapiennego.

Dla Zestawu III składającego się z kredy jeziornej, iłu, zendry oraz popiołu wapiennego o procentowej zawartości komponentów, odpowiednio, 78,60% wag., 15,57% wag., 0,70% wag., 5,14% wag, odważono ok. 400 kg kredy jeziornej, ok. 80 kg iłu, ok. 3 kg zendry i ok. 20 kg popiołu wapiennego.

Po homogenizacji zbadano skład chemiczny zestawów celem potwierdzenia poprawności odważenia udziału składników w zestawach, a tym samym w przypadku jakiegokolwiek błędu skorygowania składu zestawu na tym etapie, bez kosztownego jego wypału w piecu. Składy chemiczne zestawów przedstawiono w tabeli 5. Porównując wyniki składu chemicznego zestawów zamieszczonych w tabeli 5 z wynikami zamieszczonymi w tabelach 2–4 stwierdzono, że zestawy zostały poprawnie przygotowane i można je wypalać w piecu obrotowym.

Tabela 5 – Składy chemiczne zestawów surowcowych

| Składnik | Oznaczenie zestawu | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------|------------|
| | Zestaw I | Zestaw II | Zestaw III |
| | % masy | | |
| Straty prażenia | 35,86 | 35,47 | 36,85 |
| SiO ₂ | 14,11 | 13,58 | 13,45 |
| Al ₂ O ₃ | 3,28 | 4,02 | 3,64 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,82 | 2,06 | 1,88 |
| CaO | 43,02 | 43,10 | 42,55 |
| MgO | 0,51 | 0,55 | 0,45 |
| SO ₃ | 0,72 | 0,73 | 0,55 |
| K ₂ O | 0,12 | 0,12 | 0,14 |
| Na ₂ O | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,11 | 0,11 | 0,07 |
| TiO ₂ | 0,07 | 0,09 | 0,10 |
| Mn ₂ O ₃ | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| SrO | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| ZnO | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Przykład 4 – Wypalenie zestawów surowcowych

Zestawy zgranulowano na granulometrze talerzowym z niewielkim udziałem wody, jako tzw. medium spajającym. Po granulacji zestawy wysuszono w suszarce w temperaturze 120°C. Przygotowano po 500–550 kg zgranulowanych zestawów surowcowych do wypału/produkcji klinkierów portlandzkich.

Zgranulowane zestawy wypalano w obrotowym, półprzemysłowym piecu obrotowym o następujących parametrach:

- Typ pieca: piec obrotowy, bez zewnętrznego wymiennika ciepła z chłodnikiem obrotowym.
- Wymiary pieca: 1,25 x 16 m,
- Wydajność: 400–600 kg/h materiału (dozowano 400 kg na godzinę),
- Obroty pieca: 1,5 obr/min,

- Czas przebywania materiału w piecu 140 min,
- Czas przebywania materiału w strefie spiekania 40 min,
- Paliwo: olej opałowy,
- Temperatura wypału: 1450–1480°C w strefie spiekania, tj. ok. 2 m od wylotu klinkieru z pieca.

Kontrolę procesu wypału prowadzono na podstawie analizy wyników badań składu fazowego próbek pobieranych podczas wypału danego zestawu oraz oznaczenia w nich zawartości wolnego wapna metodą glikolową. Z uwagi na zawartość głównego składnika (kredy) zestawy wypalano w następującej kolejności: Zestaw I, Zestaw II, Zestaw III.

Przykładowe dyfraktogramy dla każdego wypalonego zestawu, uzyskane podczas procesu wypału, przedstawiono na Fig. 2A–2C.

Wyniki analiz dyfraktogramów z pomiarów składu fazowego podczas wypałów zestawów surowcowych oraz wyniki badań zawartości wolnego wapna potwierdzają i świadczą o prawidłowym przebiegu syntezy klinkierów w piecu obrotowym w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów budowlanych).

Z wypalanych po 500–550 kg zestawów surowcowych uzyskano po ok. 200 kg „czystego” klinkieru. Takie ilości klinkierów wynikają z tego, że przy przerwie 30 minutowej w dozowaniu do pieca następnego zestawu (np. zestawu II po zestawie I) część tego pierwszego zestawu pozostawała w piecu i mieszała się z zestawem następnym. W związku z tym ten zmieszany klinkier odrzucano, a następnie odseparowywano/pobierano dobry klinkier. Uzyskane klinkiery po ok. 200 kg zostały dokładnie uśrednione przed następnymi badaniami. Wyniki analiz chemicznych klinkierów przedstawiono w tabeli 6. Dyfraktogramy klinkierów zamieszczono na figurach 3A–3C.

Tabela 6. Składy chemiczne klinkierów portlandzkich po wypaleniu w piecu obrotowym

| Składnik | Oznaczenie klinkieru | | |
|--------------------------------|----------------------|-----------|------------|
| | Zestaw I | Zestaw II | Zestaw III |
| | % masy | | |
| Straty prażenia | 0,08 | 0,07 | 0,09 |
| SiO ₂ | 22,29 | 21,25 | 21,80 |
| Al ₂ O ₃ | 6,01 | 6,64 | 5,90 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,01 | 3,26 | 3,05 |
| CaO | 67,10 | 67,41 | 67,94 |
| MgO | 0,91 | 0,72 | 0,73 |
| SO ₃ | 0,18 | 0,20 | 0,07 |
| K ₂ O | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| Na ₂ O | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| P ₂ O ₅ | 0,16 | 0,16 | 0,12 |
| TiO ₂ | 0,15 | 0,17 | 0,20 |
| Mn ₂ O ₃ | 0,08 | 0,08 | 0,07 |
| SrO | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| ZnO | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Porównując wyniki składu chemicznego zestawów zamieszczonych w tabeli 6 z wynikami zamieszczonymi w tabelach 2–4 oraz analizując wyniki badań składu fazowego (fig. 3A–3B) należy stwierdzić, że klinkiery zostały poprawnie wypalone w półprzemysłowym piecu OSiMB w Krakowie.

Przykład 5 – Wykonanie i badania cementów z wypalonych klinkierów

Uzyskane klinkiery ześrutowano (wstępny proces przed mieleniem) i następnie zmielono w młynku kulowym do powierzchni 3800–3900 cm²/g, z dodatkiem 6% gipsu (o charakterystyce/składzie podanym w tabeli 1). Uzyskane w ten sposób cementy portlandzkie CEM I poddano badaniom podstawowych właściwości normowych wg PN-EN 197-1. Wyniki badań podstawowych właściwości normowych cementów podano w tabeli 7 i 8.

Tabela 7. Właściwości fizyczne cementów, wykonanych z klinkierów portlandzkich wypalonych w piecu obrotowym.

| Opis próbek | Powierzchnia właściwa [cm ² /g] | Gęstość [g/cm ³] | Wodozadržność [%] | Czas wiązania [min] | | Rozptyw [cm] |
|-------------|--|------------------------------|-------------------|---------------------|--------|--------------|
| | | | | początek | koniec | |
| Zestaw I | 3900 | 3,16 | 26,1 | 150 | 195 | 19,5 |
| Zestaw II | 3900 | 3,15 | 26,0 | 145 | 185 | 19,0 |
| Zestaw III | 3800 | 3,15 | 26,0 | 160 | 200 | 20,5 |

Tabela 8. Właściwości fizyczne (mechaniczne) cementów, wykonanych z klinkierów portlandzkich wypalonych w piecu obrotowym

| Opis próbek | Powierzchnia właściwa [cm ² /g] | Wytrzymałość na zginanie po dniach, [MPa] | | | Wytrzymałość na ściskanie po dniach, [MPa] | | |
|-------------|--|---|------|-------|--|------|-------|
| | | 2dni | 7dni | 28dni | 2dni | 7dni | 28dni |
| Zestaw I | 3900 | 3,9 | 6,2 | 7,1 | 22,1 | 38,6 | 53,2 |
| Zestaw II | 3900 | 4,1 | 6,3 | 7,2 | 23,3 | 39,3 | 54,6 |
| Zestaw III | 3800 | 4,3 | 6,7 | 7,6 | 27,6 | 41,9 | 56,1 |

Zastrzeżenia patentowe

1. Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, zawierający 75–80% wag. naturalnego wapienia, 7–17% wag. skały osadowej, 0,4–0,8% wag. zendry oraz 4–15% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 12–15% wag. SiO₂, 3–4,5% wag. Al₂O₃, 1,6–2,2% wag. Fe₂O₃, 42–44% wag. CaO, **znamienny tym**, że naturalny wapień stanowi kreda jeziorna.
2. Zestaw według zastrz. 1, **znamienny tym**, że skała osadowa jest wybrana z grupy obejmującej piasek i ił.
3. Zestaw według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera 78,47% wag. kredy jeziornej, 10,06% wag. piasku, 0,49% wag. zendry oraz 10,98% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 14,07% wag. SiO₂, 3,29% wag. Al₂O₃, 1,73% wag. Fe₂O₃, 43,45% wag. CaO.
4. Zestaw według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera 77,15% wag. kredy jeziornej, 8,43% wag. piasku, 0,54% wag. zendry oraz 13,88% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 13,39% wag. SiO₂, 4,06% wag. Al₂O₃, 2,03% wag. Fe₂O₃, 43,39% wag. CaO.

5. Zestaw według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera 78,60% wag. kredy jeziornej, 15,57% wag. iłu, 0,70% wag. zendry oraz 5,14% wag. popiołu wapiennego, w którym to zestawie zawartości głównych tlenków wynoszą 13,12% wag. SiO_2 , 3,97% wag. Al_2O_3 , 1,99% wag. Fe_2O_3 , 42,51% wag. CaO .
6. Zastosowanie zestawu według któregokolwiek z zastrzeżeń od 1 do 5 do produkcji cementu portlandzkiego.

Rysunki

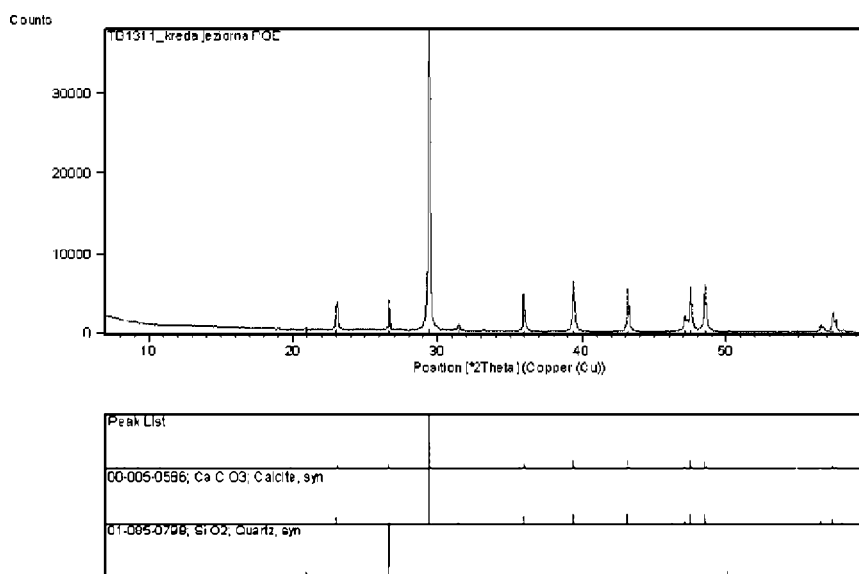


Fig. 1A

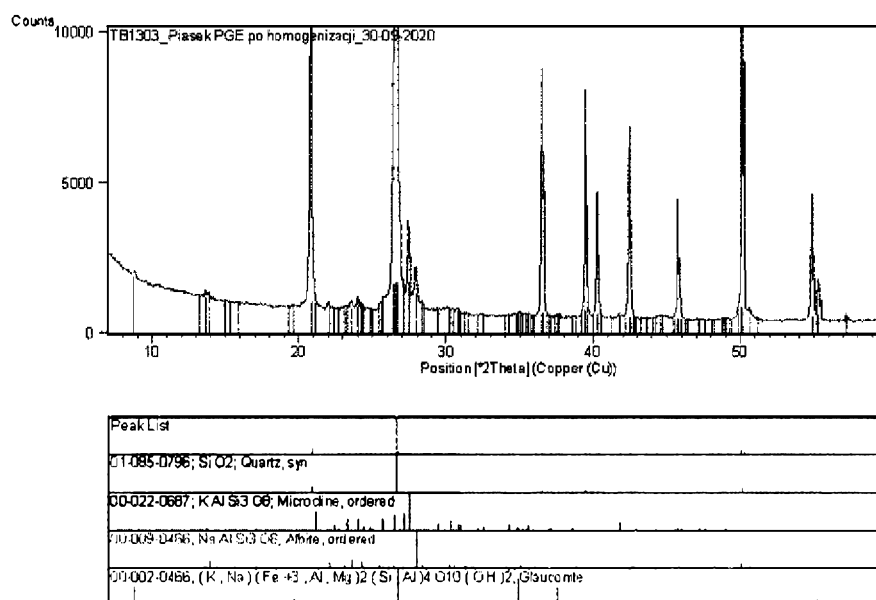


Fig. 1B

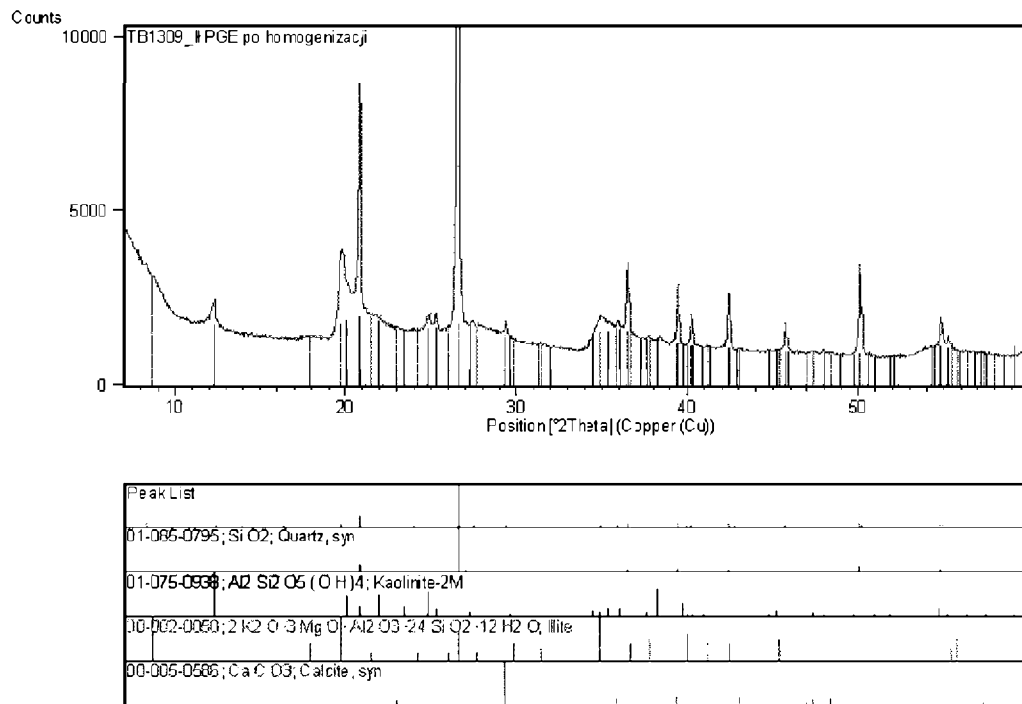


Fig. 1C

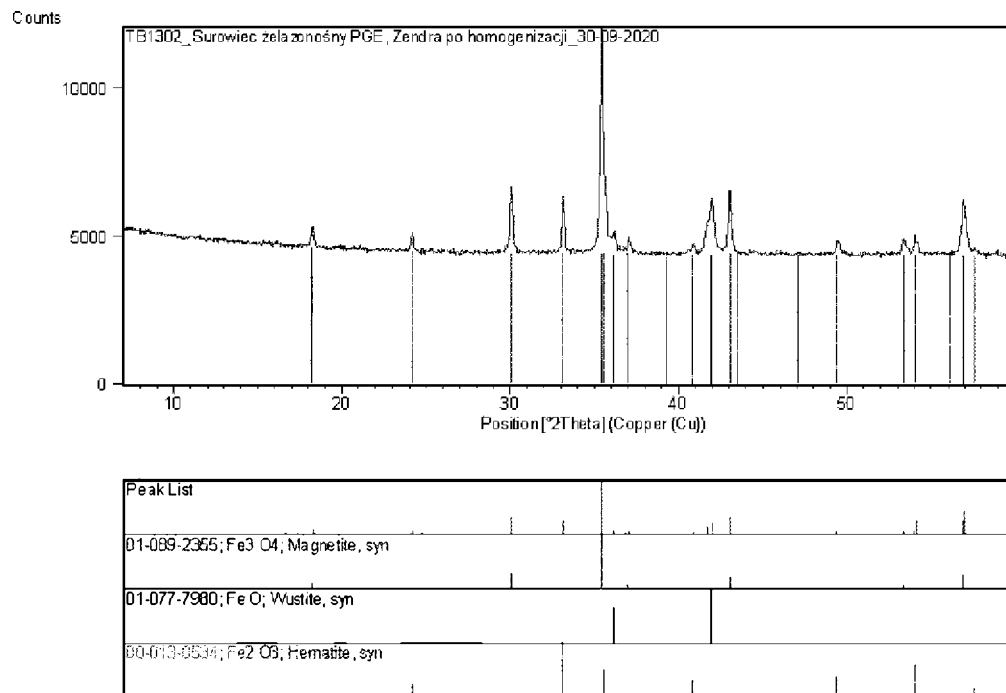


Fig. 1D

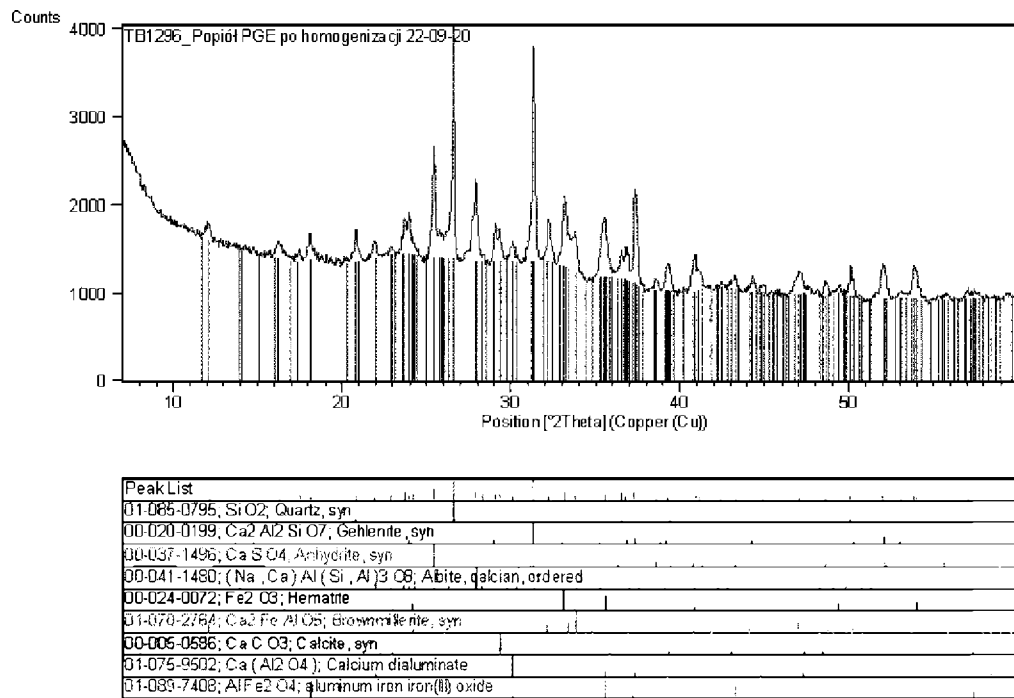


Fig. 1E

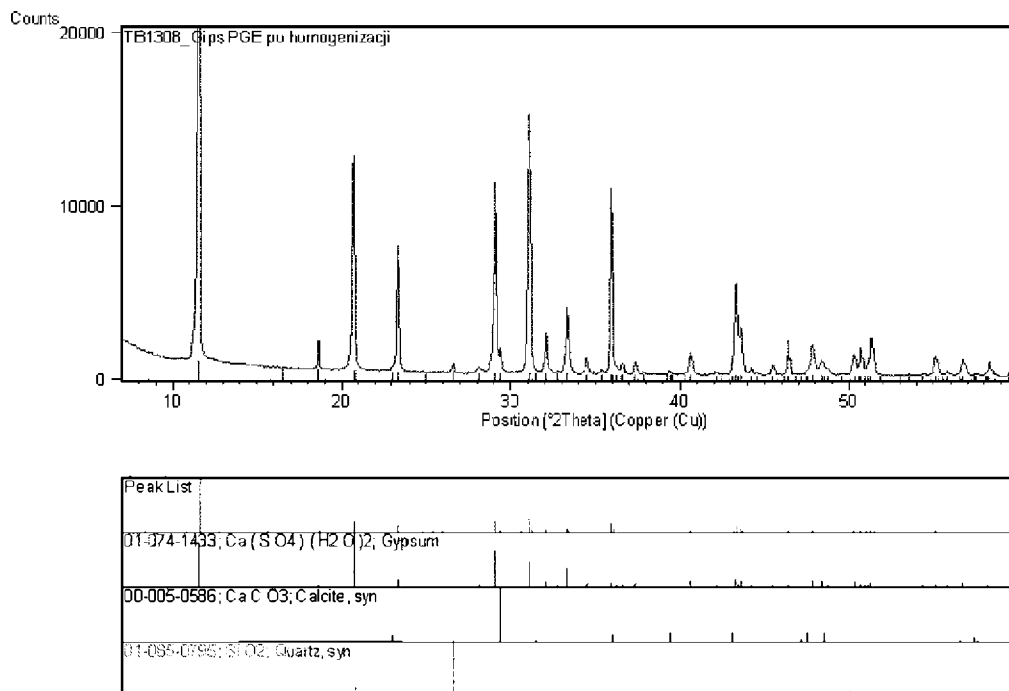


Fig. 1F

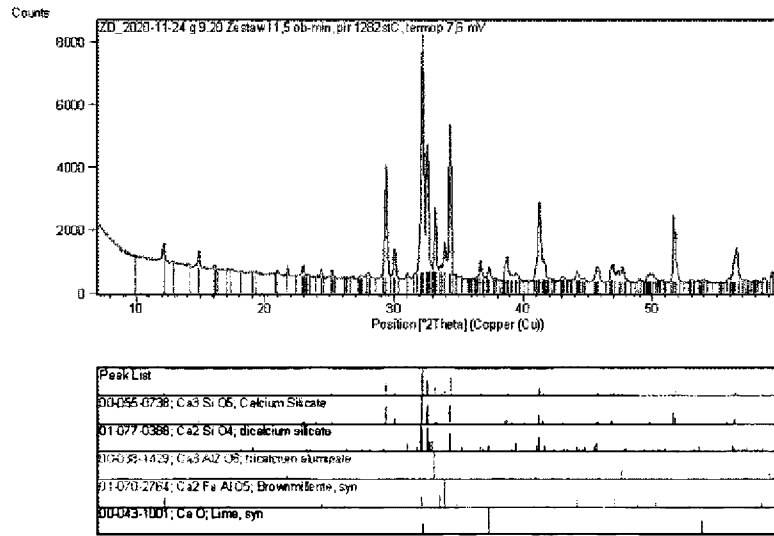


Fig. 2A

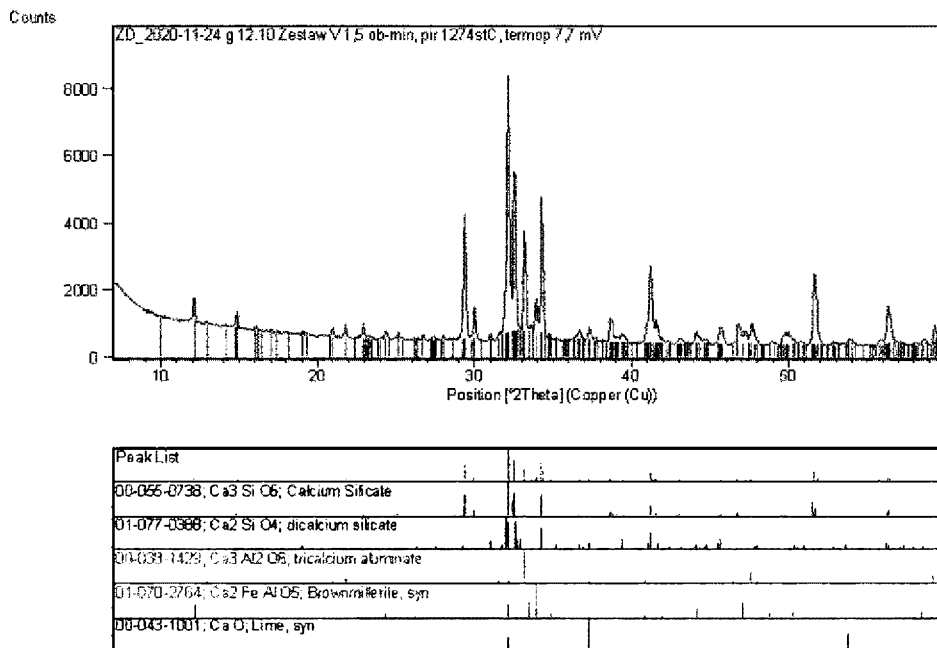


Fig. 2B

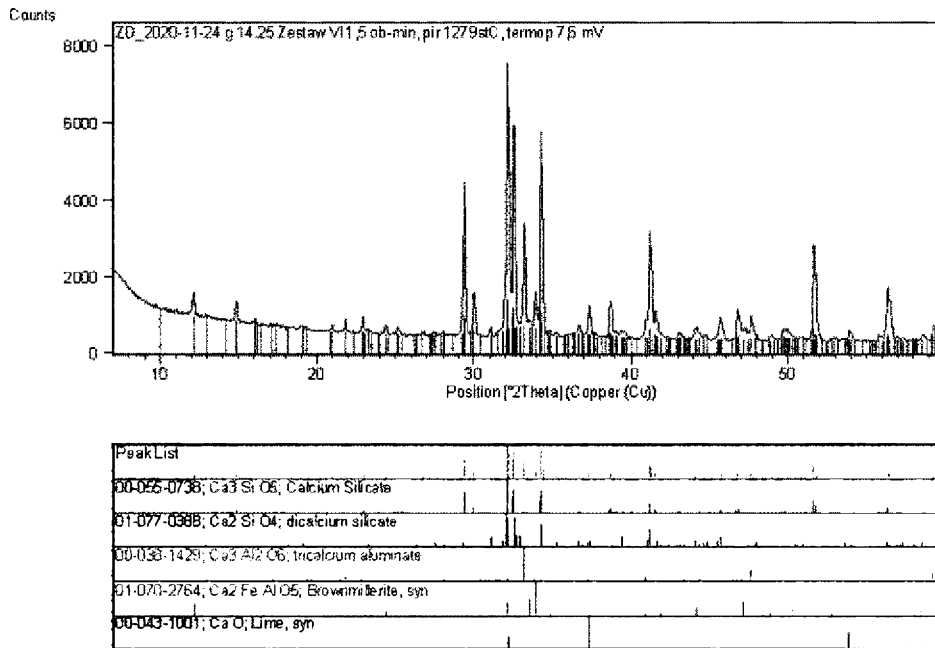


Fig. 2C

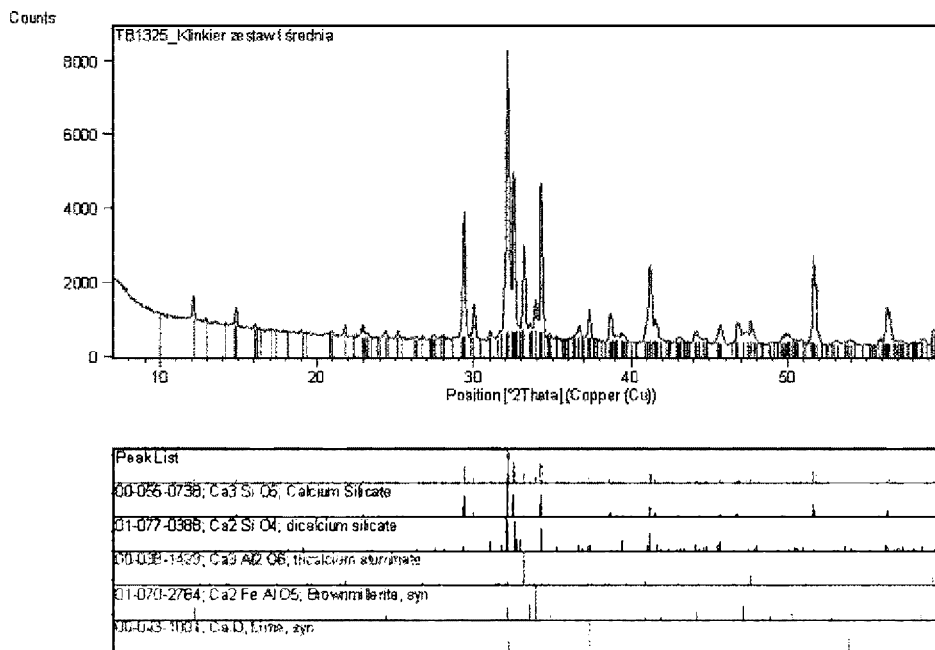


Fig. 3A

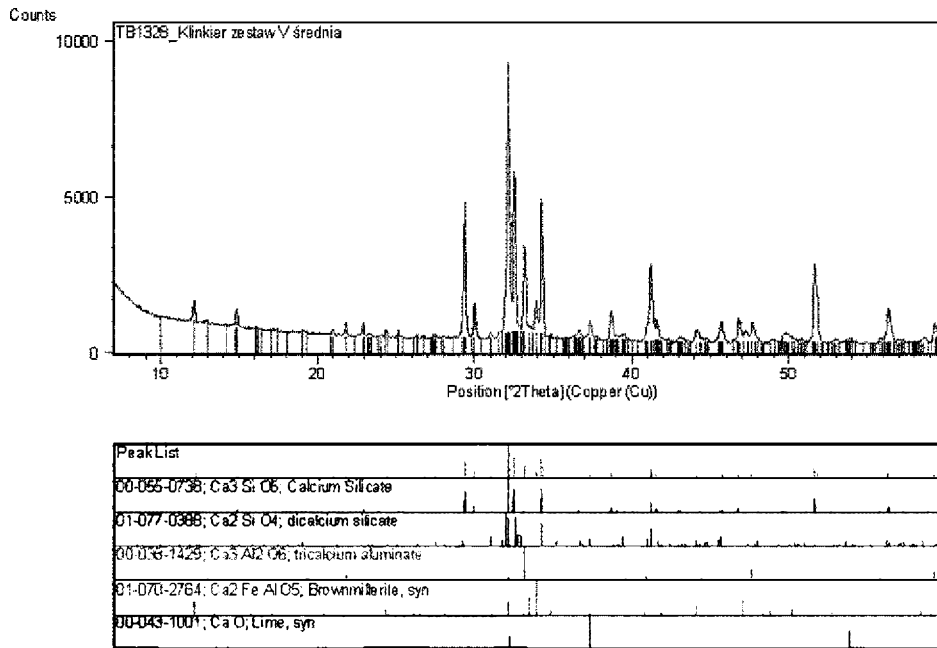


Fig. 3B

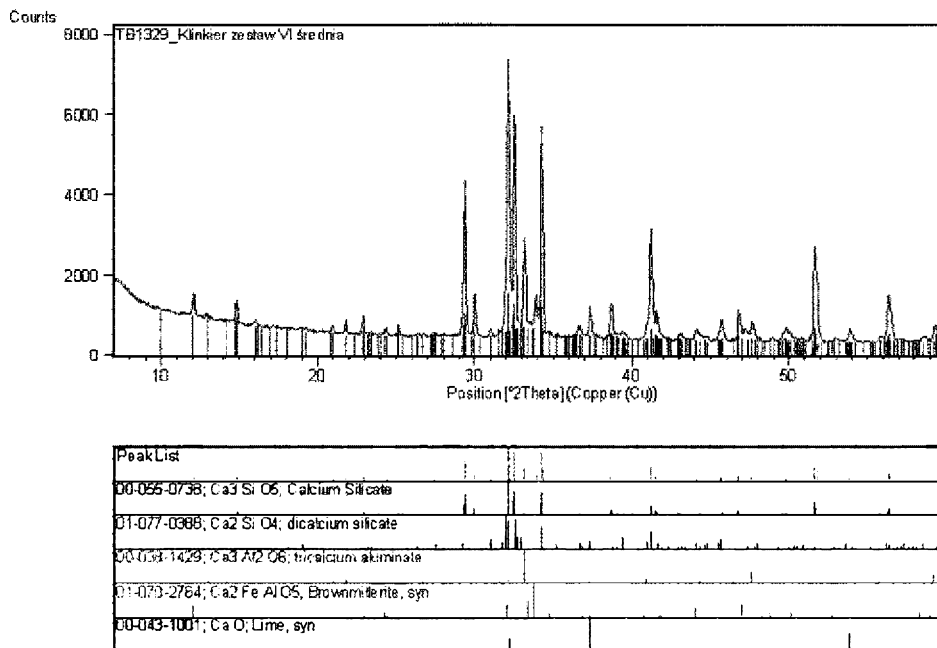


Fig. 3C