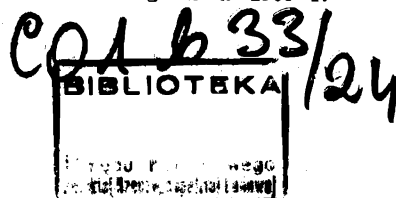


Opublikowano dnia 30 grudnia 1960 r.



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 43443

Kl. ~~12 m~~ 2

12i 33/24

Prof. dr inż. Jerzy Grzymek

Warszawa, Polska

### Sposób otrzymywania samorozpadowego klinkru krzemianu dwuwapniowego lub materiałów zawierających go

Patent trwa od dnia 31 grudnia 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania samorozpadowego klinkru krzemianu dwuwapniowego lub materiałów zawierających go. Sposób ten umożliwia otrzymywanie klinkru, którego samorozpad jest całkowity, to jest taki, w którym wielkości otrzymywanych pylinek znajdują się w granicach 0,5 – 20 mikronów.

Znane zjawisko samorozpadu polegające na polimorfnych przemieszczeniach kationów wapnia i anionów kwasu ortokrzemowego w siatce krystalicznej  $\beta$  – krzemianu dwuwapniowego usiłowano wykorzystać do otrzymywania z nieboksytowych surowców tlenku glinu i cementu portlandzkiego. Na skutek nieopanowania samorozpadu w skali przemysłowej, proces otrzymywania tą drogą tlenku glinu okazał się nieekonomiczny. Przede wszystkim przyczyną braku ekonomii było to, że proces samorozpadu przebiegał wolno i niecałkowicie, poważna część materiału w ogóle nie rozpa-  
dała się a część, która uległa samorozpadowi

w przeważnej swej części miała wymiary powyżej 20 mikronów.

W związku z tym stosowano w dotychczasowych metodach dodatkowe kosztowne zabiegi, jak np. powtórne mielenie klinkru, który nie uległ całkowitemu rozpadowi, przy czym mimo mielenia nie można było uzyskać pyłu o przeciętnych wymiarach poniżej 40 mikronów. Z materiału o takim rozdrobnieniu na skutek małego efektu ekstrakcji nie uzyskiwano tlenku glinu w ilościach opłacalnych do przeróbki, jak również nie można było otrzymać z pozostałego szlamu wysokiej marki cementu, aby można było opłacić kosztowną produkcję tlenku glinu. Na skutek wolnego przebiegu procesu rozpadu i związanego z tym wolniejszego przebiegu ekstrakcji metoda ta wymagała budowy nieekonomicznej aparatury o dużej pojemności.

Wskutek tych trudności metody otrzymywania na tej drodze tlenku glinu były realizowane w wyjątkowych warunkach wojennych.

Wolno przebiegający proces samorozpadu, w którym klinkier nie rozpada się w całej swej masie, a uzyskiwany pył posiada wymiary przeważnie powyżej 20 mikronów jest spowodowany występowaniem hamulców znacznie opóźniających przemiany polimorfne, zachodzące w siatce krystalicznej dwuwapnianu wapniowego. Do tego rodzaju hamulców należą między innymi stabilizatory występujące w niewielkich ilościach w postaci zanieczyszczeń w surowcach używanych do wypalania ortokrzemianu dwuwapniowego.

Na przykład znany jest wpływ stabilizacyjny alkali na stabilizację polimorfnej odmiany  $\beta$ , ale właśnie ten stabilizator jest automatycznie usuwany podczas procesu wypalania, ponieważ temperatura potrzebna do syntezy krzemianu dwuwapniowego jest równocześnie dostatecznie wysoka do odsublimumowania zawartych w nim alkali.

W mieszaninach surowców jakimi operuje się w praktyce przemysłowej, np. popioły, łupki, pyły dymnicowe, margle, gliny, kamień wapienny, żużle itp. oprócz alkaliów występuje cały szereg związków o wybitnie silnym działaniu stabilizacyjnym. Nieznajomość wpływu tych szkodliwych zanieczyszczeń występujących w surowcach i nieznajomość metod usuwania była powodem, że do tej pory w skali przemysłowej nie udawało się stale uzyskiwać ani pełnego rozpadu towarzyszącego przejściu  $\beta$  — formy w  $\gamma$  — formę  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ani też uzyskać w rozsypanym materiale pylinek w przeważającej masie o wymiarach od 0,5 — 20 mikronów.

Stwierdzono na podstawie przeprowadzonych badań naukowych, popartych doświadczeniami w skali przemysłowej, że właściwy rozpad można osiągnąć, jeżeli usunie się z surowców podczas prażenia tlenki, w których występujący jon centralny posiada wysoki potencjał jonowy, przy jednocześnie bardzo małym promieniu jonowym.

Do tego rodzaju stabilizatorów należą między innymi przytoczone pierwiastki o najwyższym stopniu utlenienia np.

| Jon centralny    | potencjał jonowy | promień jonowy |
|------------------|------------------|----------------|
| (symbol)         | e/A              | Å              |
| $\text{Cr}^{6+}$ | 11,5             | 0,52           |
| $\text{As}^{5+}$ | 10,8             | 0,46           |
| $\text{Mn}^{7+}$ | 15,2             | 0,46           |
| $\text{Te}^{6+}$ | 10,7             | 0,56           |
| $\text{P}^{5+}$  | 14,3             | 0,35           |
| $\text{Ge}^{4+}$ | 7,5              | 0,53           |
| $\text{V}^{5+}$  | 8,5              | 0,59           |

Tlenki tego rodzaju, występujące nawet w niewielkich ilościach, wielokrotnie zwalniają przebieg samorozpadu, obniżając w rozpadowym klinkrze udział bardzo drobnych, najbardziej efektywnych o wymiarach poniżej 20 mikronów pylinek ortokrzemianu wapniowego. Usunięcie działania tego rodzaju stabilizatorów dokonuje się przez zredukowanie połączeń tlenowych o wyższej wartościowości do niższej wartościowości tlenków drogą dodawania do surowców węgla i działania na niego wodą w wysokiej temperaturze strefy spiekania. Otrzymany in statu nascendi, działaniem wody na znajdujący się węgiel w wypalonym surowcu w temperaturze 1250°C, gaz, składający się z CO i wodoru, powoduje przebiegającą szybko redukcję wysokoutlenionych stabilizatorów, co pociąga za sobą zwiększenie ich promieni jonowych z równoczesnym zmniejszeniem ich potencjału jonowego i w konsekwencji niszczy stabilizujące ich działanie w wypalonym surowcu.

Sam zaś węgiel, który jest największym stabilizatorem procesu, ponieważ promień jonowy jest wyjątkowo mały i wynosi 0,16 Å przy potencjale jonowym  $\text{C}^{4+}$ , który wynosi 25 e/A, zostaje usunięty z siatki krystalicznej krzemianu dwuwapniowego działaniem wody w podwyższonej temperaturze, w strefie spiekania w postaci tlenku węgla.

Dalszym czynnikiem stabilizującym jest obecność w wypalonym klinkrze alitu, którego obecność nawet w kilku procentach ma wpływ tak na szybkość rozpadu jak i na powstawanie pyłu mniej aktywnego o wymiarach znacznie większych od 20 mikronów.

Również obecność składników obniżających punkt eutektyczny spieku, jakim jest braunmileryt ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), który powoduje powstawanie fazy szklistej, obniża zarówno samorozpad jak też powiększa wymiary powstających pylinek.

Nieszkodliwym połączeniem, w którym żelazo występuje jest związek  $\text{CaO} \cdot \text{FeO}$  lub też żelazo metaliczne.

Zastąpienie braunmilerytu związkiem  $\text{CaO} \cdot \text{FeO}$  dokonuje się równocześnie z procesem usuwania poprzednio omówionych stabilizatorów, zgodnie z wynalazkiem, działaniem węgla i wody w podwyższonej temperaturze w strefie spiekania.

Usuwanie szkodliwego wpływu stabilizatorów przeprowadza się według wynalazku w ten sposób, że do surowca składającego się np.

z węgla wapniowego i glinokrzemianów zestawionego tak, aby po jego wypaleniu występował w nim w przeważnej swej masie krzemian dwuwapniowy, przy możliwie największym ograniczeniu ilości krzemianu trójwapniowego, którego w ogóle nie powinno być w wypalonym klinkrze, dodaje się materiału zawierającego węgiel w postaci np. mielonego węgla kamiennego lub brunatnego, koksu, torfu, smół, paku, guđronu, trocin itp. i działa strumieniem wody na wypalany w strefie spiekania surowiec.

Zawarty węgiel wewnątrz surowca pod wpływem działania pary wodnej w temperaturze strefy spiekania, wynoszącej około 1250°C, rozkłada się na CO i wodór, który w momencie tworzenia się posiada wybitne działanie redukujące, pozwalające na usunięcie nawet najbardziej opornych stabilizatorów.

Stwierdzono poza tym, że oprócz omówionych wyżej warunków wypalania klinkru należy zachować jeszcze odpowiednie warunki chłodzenia klinkru belitowego, ażeby uzyskać szybki i pełny jego samorozpad.

Krzywa chłodzenia, w sposobie według wynalazku, opadać powinna szybko z temperatury wypału, która przeciętnie wynosi około 1250°C do temperatury około 700°C, przy czym na tym poziomie powinna się utrzymać przez pewien okres czasu, np. 10 minut, aby potem znów szybciej opadać do temperatury 200°C.

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku następuje niehamowane obecnością stabilizatorów gwałtownie zachodzące przemieszczenie kationów wapnia i anionów ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> w siatce krystalicznej krzemianu wapniowego. Gwałtownie zachodzące polimorfne przemieszczenia  $\beta$  — formy w  $\gamma$  formę powodują szybki, bo w czasie około 20 minut zachodzący 100%-owy samorozpad wypalanego i chłodzonego klinkru, doprowadzony do wymiaru najbardziej aktywnych pylinek, których wymiary prawie wszystkie wahają się w granicach 0,5 — 20 mikronów. Ażeby efekt dużej dyspersji był właściwy, okres chłodzenia wypalonego klinkru łącznie z jego pełnym rozpadem powinien trwać około 30 minut.

Uzyskanie pylinek w granicach nieprzekraczających 20 mikronów ma tę podstawową korzyść, że przy dalszych przeróbkach, polegających na procesach ekstrakcyjnych i procesach spiekania z wapnem na cement, zwiększony ilości rozpuszczalności pylinek poniżej 20 mi-

kronów w stosunku do pylinek powyżej 20 mikronów, jak również zwiększona szybkość procesów syntezy z wapnem na krzemian trójwapniowy ma decydujący wpływ na szybkość przebiegu ekstrakcji i na szybkość spiekania w piecu cementowym, a w związku z tym na jakość otrzymywanego cementu.

Duże szybkości samorozpadu i w konsekwencji tego duża szybkość przebiegającej ekstrakcji aktywnych pylinek pozwala na znaczne ograniczenie pojemności aparatury samorozpadowej i ekstrakcyjnej, co umożliwia prowadzenie jedynie ekonomicznej metody, jaką w przeciwieństwie do metody periodycznej, jest ciągły sposób prowadzenia procesów technologicznych opartych na zjawisku samorozpadu krzemianu dwuwapniowego.

Sposób według wynalazku dzięki uzyskaniu wysokozdyspergowanego i aktywniejszego od dotychczas otrzymywanego krzemianu dwuwapniowego pozwala nie tylko na ekonomiczne uzyskiwanie tlenku glinu przy równoczesnym otrzymywaniu wysokoalitowych i bardziej wartościowych cementów, lecz również na ekonomiczne uzyskiwanie z wymienionych surowców występujących w nich czasami metali ziem rzadkich.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania samorozpadowego klinkru krzemianu dwuwapniowego lub materiałów zawierających go, znamieny tym, że surowiec poddaje się spiekaniu z materiałem zawierającym węgiel, przy czym w wysokiej temperaturze spiekania doprowadza się wodę w celu wytworzenia z węglem, znajdującym się w spiekanej masie tlenku węgla i wodoru, które działając in statu nascendi pozbawiają stabilizujących właściwości występujących w surowcu związków chemicznych przez co uzyskuje się szybki w granicach 30 minut całkowity samorozpad do wymiarów aktywnych pylinek od 0,5 do 20 mikronów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że spieczony klinkier chłodzi się szybko do temperatury około 700°C, utrzymuje w niej przez pewien krótki okres czasu, umożliwiając polimorfne przemieszczenie w siatce krystalicznej  $\beta$  — ortokrzemianu wapniowego kationów wapnia i anionów kwasu ortokrzemowego, a następnie pozwala się na szybkie opadanie temperatury aż do temperatury rozpadu, która leży w około

200°C, i w której następuje pełny i szybki samorozpad. €

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że zestaw surowców dobiera się tak, aby w wypalonym klinkrze obok krzemianu dwuwapniowego nie występował stabilizator procesu jakim jest krzemian trójwapiowy.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że proces redukcji prowadzi się w ta-

kim stopniu, aby tworzące się w spieku związki żelaza typu braunmilerytu, obniżające punkt eutektyczny, zostały rozłożone częściowo do  $\text{CaO.FeO}$  i częściowo do żelaza metalicznego.

Prof. dr inż. Jerzy Grzymek

Zastępca: mgr inż. Antoni Sentek  
rzecznik patentowy