

Bogusław Mieczysławski

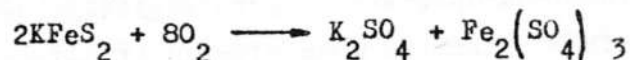
ODDZIAŁYWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI NA TECHNOLOGIĘ
WYPAŁU KLINKIERU CEMENTOWEGO

Podczas wypalania klinkieru cementowego alkaliczny wsad i wymurówka pieca wzbogacają się w związki siarki powstałe ze spalania paliw stosowanych do opalania pieców.

Z dotychczasowych badań, wynika, że wymurówka ze strefy spiekania pieców obrotowych do wypalania klinkieru portlandzkiego ulega spękaniu z powodu częstego wyłączania pieca z ruchu, stając się przez to niezdatna do użytku [1]. Dotyczy to pieców, w których wypalano na przemian cement biały i portlandzki, stosując mokrą metodę produkcji. Jaki paliwa do wypalania używano w tych przypadkach oleju opałowego i pyłu węglowego. Jednym ze składników powstałych w procesie spalania oleju opałowego i pyłu węglowego jest SO_2 . Występuje on co prawda w spalinach w mniejszych ilościach aniżeli dwa podstawowe składniki, tj. CO_2 i H_2O , nie mniej skutek oddziaływania SO_2 , ze względu na jego chemiczny charakter, na otoczenie wnętrza pieca jest o wiele bardziej widoczny od sumy dwóch podstawowych składników.

W celu wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska przeprowadzono szereg badań na ceglach magnezytowo-chromitowych ze strefy spiekania, posługując się metodami mikroskopowymi i chemicznymi [1]. W rozpatrywanym przypadku ustalono, że w chłodniejszych strefach cegły wytworzył się siarczek potasowo-żelazowy - $KFeS_2$, a uszkodzenia /spękania/ cegieł były następstwem utleniania się siarczku do siarczanu podczas przestoju pieca. Przeprowadzona analiza chemiczna na zawartość siarczków i siarczanów alkalicznych na odcinku całej długości cegły, licząc od jej końca wewnętrznego - gorącego do zewnętrznego - zimnego, wykazała [1], że w miarę zbliżania się goręt-

szych stref cegły, procent zawartości powstałego siarczku maleje i stopniowo znika. Zmienia się również struktura fizyczna cegły, spękania znikają i ustępują miejsca strefie, w której materiał zagęszcza się w wyniku bezpośredniego oddziaływania fazy ciekłej klinkieru na powierzchnię czołową cegły. Stwierdzona analitycznie obecność siarczków i siarczanów alkalicznych świadczy o możliwości koncentracji alkali i związków siarki z atmosfery pieca we wnętrzu chłodniejszych stref wykładziny, w której w warunkach redukcyjnych pracy pieca tworzą się siarczki żelazowo-alkaliczne [2]. Jednocześnie obok $KFeS_2$ powstaje FeS , który przeważa nad $KFeS_2$ w chłodniejszych strefach cegły. W wypadku wyłączenia pieca z ruchu, gdy atmosfera redukcyjna ulegnie zmianie na utleniającą, wytwarzają się sprzyjające warunki do przejścia siarczanów alkalicznych w siarczany, które reagując z podstawowymi składnikami cegły magnetyzowo-chromitowej powodują naruszenie jej struktury. Utlenienie siarczków przebiega zgodnie z równaniem [1] :



Opisany proces szkodliwego oddziaływania wymienionych związków siarki na wymurówkę pieców obrotowych, w których wypalono klinkier białego cementu, powinno się rozpatrywać również w odniesieniu do wykładzin i innych pieców obrotowych [2] w celu ustalenia w nich ilości zawartych siarczków i alkali. Wyniki dalszych badań nad próbkami cegieł magnetyzowo-chromitowych ze strefy spiekania pieców obrotowych wskazują na skomplikowany charakter tego zjawiska [2]. Mianowicie przebadana zewnętrzna - zimna strona wielokrotnie używanej cegły zawierała do 73% SO_3 i nic nie wskazywało na osłabienie jej struktury w przeciwieństwie do innej badanej zewnętrznej strony próbki cegły, w której obecności 0,3% SO_3 spowodowała jej całkowite rozsypanie się [2].

Wypalony w rozpatrywanych piecach obrotowych klinkier charakteryzował się porowatością oraz znaczną ilością skupień C_2S , co

tłumaczy autor [1] niepełną homogenizacją surowców. Omawiana problematyka nie dotyczy tylko wymurówki pieców obrotowych do wypału klinkieru cementowego. Mianowicie A.S.Frenkiel i O.M.Margulis [5] zbadali szamot Semikułowski po jego pracy w kratownicy regeneratora pieca martenowskiego. Na szamocie powstała wg ich danych strefa robocza o grubości 5-6 mm. Skład chemiczny obu stref szamotu podano w tabeli:

Tabela

Skład chemiczny szamotu w % wagowych

Oznaczenie	Strefa nieprzeobrażona	Strefa pracująca
Straty prażenia	0,62	1,48
SiO ₂	54,80	48,50
Al ₂ O ₃	39,20	36,98
Fe ₂ O ₃	2,07	2,10
FeO	0,44	0,50
CaO	0,75	1,80
MgO	1,32	1,00
MnO	-	-
R ₂ O	0,92	7,00
SO ₃	0,18	0,95

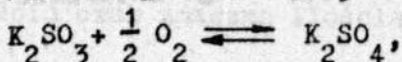
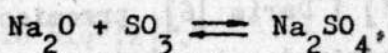
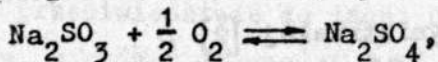
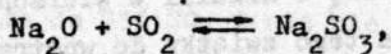
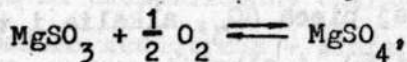
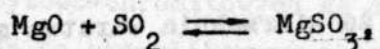
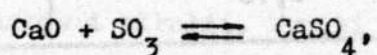
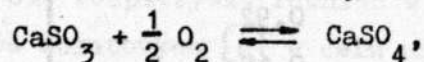
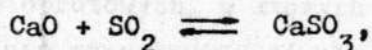
Z tabeli wynika, że wierzchnia warstwa szamotu pochłania z przestrzeni roboczej pieca SO₃, alkalia i tlenek wapniowy. Następstwem obecności SO₃ i alkali w wierzchniej warstwie szamotu może być migracja tego związku do wnętrza chłodniejszych stref wykładziny ogniotrwałej [2].

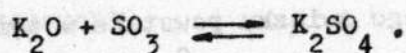
Według Trojera [1] i Darie [6] przemieszczanie się tych składników w kształtkach następuje za pośrednictwem fazy gazowej, a ich ilość zależy od rodzaju wypalonego materiału oraz od czasu pracy

wyrobu ogniotrwałego w piecu.

Z badań przeprowadzonych nad obiegiem siarczanów ze wsadu pieca w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego należy wnioskować, że sposób pracy pieca oddziałuje na ilość tworzących się ubocznych składników klinkieru, jak potasowce i siarczany [3], [4]. Stwierdzono, że duża część tych związków ulatnia się z przemieszczającego się wsadu wskutek wysokiej temperatury panującej w strefie spiekania pieca i sprzyja powstawaniu pierścieni - narostów [4], które osadzają się w chłodniejszej części pieca. Niektóre z narostów składają się głównie z potasowców i siarczanów. Okoliczność wzbogacania się wsadu pieca w pokaźną ilość związków siarki ze spalania paliwa /oleju opałowego, węgla/ może wynikać ze styczności mieszaniny surowcowej z atmosferą redukcyjną, jaka wytworzyła się wokół płomienia przy zwiększaniu wydajności pieca [3]. Jest wysoce prawdopodobne, że są to warunki sprzyjające wzbogacaniu się wsadu piecowego w związki siarki.

Wspomiane związki siarki powstają z syntezy wolnego nieprereagowanego CaO oraz niewielkich ilości MgO, K₂O i Na₂O z obecnym w gazach piecowych dwutlenkiem i trójtlenkiem siarki, wg reakcji:





W pierwszej kolejności powstają siarczany potasu i sodu ze względu na większe powinowactwo chemiczne tlenków alkalicznych do tlenków siarki [7].

Z przebiegu wymienionych reakcji należy sądzić, że w układzie tym całkowita ilość siarki powstała ze spalania paliwa powinna zreagować z tlenkami alkalicznymi na siarczany. Spowodować to może przekroczenie dopuszczalnej zawartości tych związków w klinkierze, która wynosi 3,5% wag., i wpłynąć na obniżenie jego jakości. Ilość tworzących siarczanów powinna proporcjonalnie wzrastać do ilości zawartej siarki w paliwie używanym do opalania pieca.

W rzeczywistości siarczany potasowców i wapniowców tworzą się głównie w pyłe unoszonym przez gazy piecowe, a we wsadzie pieca powstaje jedynie niewielka ich ilość. W układzie, gdy pył ten jest oddzielony, zawartość siarki w stosowanym paliwie nie wpływa widocznie na ilość tworzących się siarczanów we wsadzie pieca, a powoduje tylko zwiększenie emisji toksycznych związków siarki do atmosfery [7], [8], [9].

W skład samego klinkieru cementowego wchodzi niewielkie ilości siarczanów wapnia, magnezu, potasu i sodu, powstałe z siarki znajdującej się w paliwie albo siarki zawartej w mieszaninie surowcowej [7], [8], [9].

Siarczan wapnia występuje w klinkierze w postaci anhydrytu martwopalnego. Związek ten z powodu swej małej rozpuszczalności w wodzie nie bierze udziału w reakcjach zachodzących w czasie wiązania cementu, nie może więc zastąpić gipsu w jego zadaniu opóźniania wiązania.

Także siarczany alkali wywołują nieprawidłowości w czasie wiązania cementu i są przyczyną wykwitów na powierzchni zapraw i betonów [9].

Nieco inne cechy ma CaSO_4 występujący w pyłe piecowym, a mia-

nowicie każde ilości tego związku powstałe w temperaturze 800 - 900°C oraz w temperaturze około 1200°C [9] będą posiadały własności hydrauliczne. Dlatego pył ten może nadawać się jako dodatek do wypalonego klinkieru, ponieważ będzie spełniał podobne zadanie, jak gips w cemencie [8], [9].

L i t e r a t u r a

- [1] Trojer F., Szkodliwe oddziaływanie siarczków i siarczanów metali alkalicznych na wymurówkę pieców obrotowych do wypalania klinkieru portlandzkiego, Cement, Wapno, Gips 12, 1970
- [2] Treffner W., Uwagi do artykułu pt. "Szkodliwe oddziaływanie siarczanów alkalicznych i siarczków na wymurówkę pieców obrotowych do wypalania klinkieru portlandzkiego", Cement, Wapno, Gips 12, 1970
- [3] Rutle J., Wypalanie klinkieru w piecu obrotowym, Cement, Wapno, Gips 2, 1957
- [4] Witols G., Zwalczenie pierścieni siarczanowych w piecach obrotowych, Cement, Wapno, Gips 11, 1959
- [5] Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W., Petrografia kamieni sztucznych, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1957
- [6] Derie R., Zement, Kalk, Gips 6, 1969
- [7] Hasen W., Olfeuerungen, Springer - Verlag Berlin - Heidelberg - New York, 1970
- [8] Ahrends J., Cieśliński W., Technologia cementu, Wyd. Bud. i Arch., Warszawa, 1956
- [9] Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, część II, PWT, Warszawa, 1952