

Bogusław Mieczysławski

OLEJ OPAŁOWY JAKO PALIWO W PRZEMYSLE CEMENTOWYM

Intensyfikacja procesów produkcyjnych w przemyśle [1] pociągnęła za sobą wzrost zużycia paliw bogatych o dużej wartości opałowej i zmniejszenie udziału paliw ubogich o małej wartości opałowej. Stosowane w przemyśle gazy: ziemny, koksowniczy i wodny jako środki opałowe bogate nie zawsze pokrywają zapotrzebowanie przemysłu na tego rodzaju produkty. Ten deficyt paliw gazowych bogatych wyrównuje się w gospodarce cieplnej przez użycie oleju opałowego pochodzącego prawie wyłącznie z destylacji ropy naftowej.

Wzrost udziału oleju opałowego jako paliwa w przemyśle wynika również z własności płomienia olejowego lub olejowo-gazowego, jakich nie osiąga się z płomienia spalonych paliw gazowych. Cechą charakterystyczną płomienia olejowego jest jego zdolność emisji, co zbliża go pod tym względem do własności ciała czarnego i przyczynia się dzięki temu do polepszenia warunków przekazywania ciepłoty z płomienia do wsadu pieca. Znaczne ilości oleju opałowego zużywa głównie hutnictwo w procesach metalurgicznych, a ostatnio i przemysł cementowy.

Użycie oleju opałowego do produkcji klinkieru cementowego [2] zamiast powszechnie stosowanego pyłu węglowego [5] przyczyniło się do udoskonalenia produkcji cementu w zakresie:

- poprawy jakości produkowanego cementu,
- racjonalnego dozowania paliwa do pieca,
- płynnej regulacji temperatury wewnątrz pieca,
- przygotowania paliwa podawanego do pieca,
- likwidacji nadmiernego pylenia, jakie miało miejsce przy wstępnej operacji technologicznej przy przemiale węgla kamiennego,
- zmniejszenia zużycia energii elektrycznej,

- zmniejszenia powierzchni składowania paliwa.

Jakość klinkieru poprawiła się dzięki temu, że nie jest on zanieczyszczany w toku produkcji popiołem, którego zawartość była zmienna w dostarczanych partiach węgla. Wartość opałowa stosowanego oleju jest większa od wartości opałowej węgla, dla oleju wynosi ona około 9240 - 9850 kcal/kg [6], [7], a dla węgla - w granicach 4600 - 7000 kcal/kg. Daje to korzystny bilans wagowy produktu na rzecz oleju, bowiem na wyprodukowanie 1 tony klinkieru metodą mokrą zamiast 0,27 - 0,31 tony węgla, zużywa się 0,16 - 0,18 tony oleju pałowego. Nadto olej opałowy charakteryzuje się znacznie mniejszym wahaniami wartości opałowej aniżeli węgiel. W przypadku węgla poszczególne jego partie wykazały różnice do 1900 kcal/kg, zaś w przypadku oleju różnice te nie przekraczały 700 - 800 kcal/kg. Ta właściwość oleju ułatwiła znacznie regulację oraz utrzymywanie żądanej temperatury w strefie wypalania pieca. Wreszcie zastosowanie oleju opałowego nie tylko poprawia warunki pracy załogi, ale daje także oszczędności w zużyciu energii elektrycznej [2]. Stosowany do wypału klinkieru pył węglowy stwarza także duże zagrożenie dla układu susząco-mielącego ze względu na jego eksplozywność [3]. Dlatego wszystkie operacje przy przemiale węgla w młynowniach wymagają zachowania szczególnej ostrożności.

Jednakże wprowadzony do procesu produkcji klinkieru olej opałowy ma tę wadę, że zawiera w swoim składzie znaczną ilość siarki - około 0,5 - 5% wagowo [4]. W następstwie powoduje to pewne negatywne skutki uboczne, jak:

- korozję elektrod i ścian elektrofiltrów tlenowymi związkami siarki,
- wzbogacenie wsadu piecowego w związki siarki,
- chemisorpcję związków siarki przez wymurówkę, co skraca jej żywotność,
- zwiększenie emisji toksycznych związków siarki do atmosfery, co powoduje zagrożenie środowiska,

- bezpośrednie zagrożenie załogi obsługującej proces wypału kliniera cementowego.

Olej opałowy, zwany popularnie mazutem, jest jedną z niższych frakcji otrzymywanych przez destylację ropy naftowej. Znaczne ilości oleju opałowego uzyskuje się także ze smoły, która jest produktem suchej destylacji i zagazowania takich paliw, jak: drewno, torf, węgiel brunatny i niektóre gatunki węgla kamiennych [1], [2], [6]. Do opalania natomiast używa się tylko pewnych ilości smoły węglowodnorodnej, której wartość opałowa jest taka sama jak olejów naftopochodnych [6].

Olej opałowy naftopochodny stosowany do opalania pieców w cementowni "Kujawy" w Bielawach jest dowożony z rafinerii w Płocku. Parametry fizyczne tego oleju mają następujące średnie wartości:

- lepkość	- 13 ^o E w temperaturze 20 ^o C,
- temperatura zapłonu	- 150 ^o C,
- wartość opałowa	- 9700 cal/1 gram,
- ciężar właściwy	- 0,950 g/cm ³ .

Używany do celów przemysłowych olej opałowy musi spełniać określone wymogi, które są jednocześnie jego własnościami kwalifikacyjnymi pod względem wartości użytkowej. W tabeli [1] podano najważniejsze własności oleju opałowego pochodzącego z przerobu ropy naftowej wg PN - 58/C - 96024.

Parametrami charakteryzującymi olej opałowy naftopochodny pod względem własności fizycznych są: lepkość, temperatura zapłonu i krzepnięcia, wartość opałowa oraz gęstość oleju [1], [8]. Lepkość ma istotne znaczenie w równomiernym podawaniu paliwa do palnika i uzyskaniu żadanego stopnia rozdrobnienia. Dlatego im badana lepkość oleju jest niższa, tym niższej wymaga on temperatury na jego podgrzanie w celu przezwyciężenia oporów tarcia wewnątrz cieczy i poprawienia jego warunków spalania. Temperatura zapłonu nie jest miernikiem zapalności oleju, lecz jedynie najmniejszego stężenia

Tabela 1

Własności oleju opałowego naftopochodnego

Wymagania	Rodzaje			Metody badań
	1	2.	3	
1. Lepkość względna przy temp. 50°C, °E nie więcej niż ... 80°C, °E nie więcej niż ...	12	-	-	PN - C - 04014
	-	6	15	
2. Temperatura zapłonu: °C, nie więcej niż..	65	65	65	PN - 56 - C - 04009
3. Temperatura krzepnięcia: °C nie więcej niż ...	-5	+30	+20 ^{1/}	PN - 55 - C - 04016
4. Zawartość siarki: % nie więcej niż ...	1,0	2,5	3,0	PN - 57 - C - 04091
5. Wartość opałowa w kaloriach na 1 g: nie mniej niż ...	9500	9400	9400	PN - 54 - C - 04062

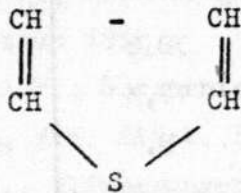
^{1/} Olej opałowy stosowany w jednostkach pływających powinien mieć temperaturę krzepnięcia nie wyżej + 10°C

mieszaniny par paliwa płynnego z powietrzem, przy którym możliwe jest zapalenie się za pomocą obcego płomienia. Temperatura ta ma więc znaczenie ze względu na bezpieczeństwo pracy z olejem /transport, magazynowanie/.

Pozostałe parametry fizyczne, jak temperaturę krzepnięcia, gęstość lub ciężar właściwy oleju, bada się w celu ustalenia pochodzenia oleju opałowego jak i jego zachowania się w czasie transportu przy znacznych wahaniach temperatury [] .

Oprócz węgla, wodoru, siarki, tlenu i wilgoci w ilości 1 - 4% olej opałowy zawiera średnio od 0,1 - 0,3% popiołu [6]. Siarka zawarta w oleju opałowym jest przeważnie w postaci merkaptanów o wzorze R-SH [1], [8], [9]. W mniejszych ilościach siarka występuje w postaci [9]:

- siarczków R - S - R ;
- dwusiarczków RS - SR ;
- tiofenów



- benzotiofenów



W wymienionych wyżej wzorach R i R' oznaczają rodniki alkilowe. Zawartość siarki jest bardzo ważną cechą olejów opałowych, ponieważ stanowi ona istotny parametr w ich podziale na trzy rodzaje /porównaj tab. 1/. Powstałe w wyniku spalania oleju opałowego związki siarki, tj. SO₂ i SO₃, oprócz działania toksycznego powodują także korozję urządzeń. Ponadto zawartość SO₃ podwyższa temperaturę rosienia, czyli przy obniżeniu temperatury gazów spalinowych prędzej osiągnie się temperaturę punktu rosy, co również jest niepożądane jeśli chodzi o korozję [1], [8].

Pochodzenie popiołu w oleju opałowym jest dwojakie: z mechanicznie porwanych zanieczyszczeń, tj. głównie piasku i gliny, oraz ze związków metaloorganicznych zawartych w ropie naftowej, z której otrzymano olej opałowy. W związkach tych Treibs [1] zidentyfikował wanad i żelazo związane w kompleks z porfirynami. W tabeli [2] podano kilka przykładowych analiz popiołu z oleju opałowego

Tabela 2.

Wyniki analizy popiołów kilku olejów opałowych

Zawartość popiołu %	Olej opałowy z ropy naftowej pochodzącej z:			
	Wenezueli	Teksasu	Kalifornii	Środkowego Wschodu
	0,01	0,1	0,07	0,03
W tym:				
SiO ₂	2,3	1,6	38,8	34,7
Al ₂ O ₃	0,1	0,1	17,3	0,1
Fe ₂ O ₃	1,5	4,3	5,1	8,7
CaO	0,1	2,4	8,7	4,2
MgO	1,9	2,0	1,8	-
Na ₂ O + K ₂ O	12,4	30,5	9,5	5,0
V ₂ O ₅	63,2	0,7	5,1	21,8
NiO	6,4	1,3	4,4	10,8

naftopochodnego, zebranych przez W. Hansena 8 .

Powstały ze spalania oleju V₂O₅ o temperaturze topnienia 685°C wykazuje znaczną prężność pary przy 700°C. Lotność łatwotopliwego tlenku V₂O₅ zwiększa się jeszcze w obecności chlorków alkali lub ziem alkalicznych. Łatwość, z jaką wanad w postaci tlenku zmienia swą wartościowość, wyraża się zdolnością katalicznego utleniania powstałego ze spalania oleju SO₂ do SO₃. Ponadto V₂O₅ tworzy z tlenkami alkali eutektyki o niskiej temperaturze topnienia /np. w mieszaninie z NaSO₄ tworzą się eutektyki o temperaturze topnienia 580°C/. Wanad powoduje więc pośrednio korozję stali oraz niszczenie szamotu /wykładziny ogniotrwałej/, ponieważ V₂O₅ i Na₂O obniżają temperaturę topnienia krzemianów.

L i t e r a t u r a

- [1] Michałowski M., Inmatowicz A., Olej opałowy w hutnictwie

- żelaza, s. 7-9, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1965
- [2] Zahalka J., Olej opałowy jako paliwo do produkcji klinkieru w piecach obrotowych, Cement, Wapno, Gips, 2, 1961
 - [3] Ciszek T., Porównanie dwóch układów technologicznych młynowni węgla w cementowni, Cz.II, Cement, Wapno, Gips, 10, 1970
 - [4] Roga B., Węclewska M., Fizykochemia procesu spalania węgla i gazu, PWT Warszawa 1956
 - [5] Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, część II, PWT Warszawa 1952
 - [6] Ostrowski T., Suszarnie i piece w przemyśle materiałów ogniotrwałych, Wyd. Śląsk, Katowice 1967
 - [7] Hansen W., Olfeuerungen, Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 1970
 - [8] Hansen W., Heizöl - Handbuch für Industriefeuerungen, Springer Verlag, Berlin /Göttingen/ Heidelberg, 1959
 - [9] Kędracki R., Chemik, 2, 54, 1974