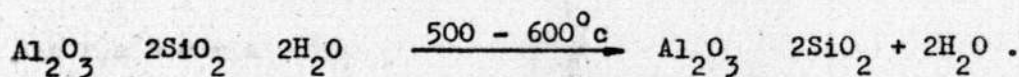


Bogusław Mieczysławki

PROCESY ZACHODZĄCE PODCZAS WYPALANIA KLINKIERU
CEMENTOWEGO ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM UDZIAŁU
ZWIĄZKÓW SIARKI ZAWARTYCH W MATERIALE

Klinkier portlandzki otrzymuje się przez wypalenie zhomogenizowanego i skorygowanego zestawu surowców w temperaturze około 1450°C [1 - 5], [9]. Podstawowymi surowcami stosowanymi do produkcji klinkieru cementowego są: kamień wapienny, tzw. surowiec wysoki, oraz gliny stanowiące tzw. surowiec niski. Za dobry surowiec do produkcji klinkieru służą margle, które mają skład chemiczny pośredni między kamieniem wapiennym a gliną [1 - 3], [5]. Trzecim zasadniczym surowcem do wyrobu klinkieru jest tzw. surowiec korygujący, wprowadzający topnik do układu reagującego faz stałych. Surowcami korygującymi są najczęściej związku żelaza i to w postaci wypałów pirytowych lub wysiewek syderytowych. Zestaw tych surowców przechodzi szereg faz termicznych, w czasie których dochodzi do reakcji chemicznych między poszczególnymi składnikami.

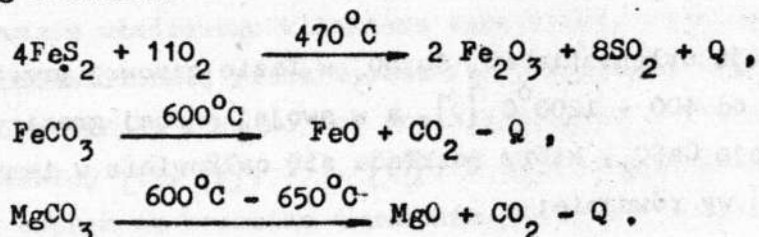
W metodzie mokrej produkcji klinkieru mieszaninę surowców podaje się do pieca w postaci szlamu, który w zetknięciu z gorącymi gazami ogrzewa się, a zawarta w szlamie woda i woda higroskopijna w surowcach paruje. Proces ten zachodzi w strefie suszenia w temperaturze $100 - 120^{\circ}\text{C}$ [2], [4]. W strefie podgrzewania, gdy temperatura wsadu wzrośnie do 600°C , następuje rozkład zawartych w mieszaninie surowcowej glino-krzemianów na tlenki SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , które tracą przy tym wodę krystalizacyjną [1], [2], [5]. Powstaje wtedy między innymi także aktywny metakaolinit [1], [4], [6] wg reakcji:



W związku z utratą wody krystalicznej powyższy materiał traci swą plastyczność i rozpada się /z uprzednio powstałych brył i grudek/ na drobny proszek. W strefie podgrzewania spalają się także części organiczne [1], [7], [14] zawarte w materiałach surowcowych, przy czym siarka z substancji organicznych reaguje według równania:



W omawianych warunkach termicznych przebiega jeszcze szereg innych ubocznych reakcji chemicznych [2], [3], [7], [8], [14], jak spalanie się pirytu i markazytu oraz dysocjacja syderytu i węglanu magnezu według równania:



Są to związki zawarte w niewielkiej ilości w mieszaninie surowcowej.

W miarę dalszego wzrostu temperatury powyżej $600^{\circ}C$ następuje najpierw utlenienia węgla z substancji organicznych na CO_2 , a następnie związków żelazawych do żelazowych [1]. Powstałe tlenki żelazowe oraz tlenek magnezu jako ciała stałe pozostają w materiale, a gazy SO_2 i SO_3 są odprowadzane z pieca.

Działanie redukcyjne dwutlenku siarki przejawia się zdolnością utleniania się do trójtlenku siarki:

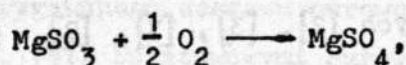


Proces ten zachodzi wprawdzie samorzutnie w tempie bardzo powolnym [7], jednak może być katalizowany przez tlenowe związki wanadu zawarte w popiele oleju opałowego [9], [10] i w związku z tym przebiegać z większą wydajności. Oprócz wanadu reakcja ta może być katalizowana przez tlenki żelaza i niklu oraz frakcje pylaste

tlenków alkaloidów, jak CaO i MgO w temperaturze powyżej 500°C [9]. Dlatego katalityczne utlenianie SO₂ do SO₃ ma miejsce w fazie stałej, przy czym katalizatorem może być tlenek magnezu [9] powstały z rozpadu magnezytu, który wiąże SO₂ wg równania:



W kolejnej reakcji siarczyny magnezu - MgSO₃ utlenia się do siarczanu:

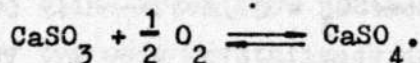


a następnie rozkłada się w temperaturze 1124°C [9] z wydzielaniem SO₃.

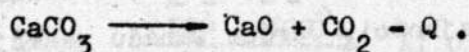
Reakcja utleniania SO₂ do SO₃ w fazie gazowej przebiega w temperaturze od 400 - 1200°C [9], a w swojej górnej granicy zbiega się z dysocjacją CaSO₄, który rozkłada się całkowicie w temperaturze 1370°C [3] wg równania:



Z dostępnych źródeł literatury przedmiotu wynika, że reakcja może przebiegać w kierunku odwrotnym [9], jak długo we wsadzie pieca pozostaje wolny nieprzereagowany CaO. Udział siarczanu wapnia w reakcji notuje się dlatego, że niewielkie ilości tego związku znajdują się w materiale surowcowym, a pozostałe ilości mogą pochodzić z syntezy CaO i SO₂ w fazie stałej w temperaturze 1100°C [10] wg reakcji:

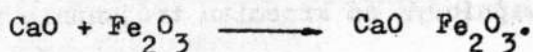


W strefie kalcynowania w temperaturze około 900°C [1], [2], [5], następuje całkowity rozkład techniczny CaCO₃ wg równania:



Dysocjacja wapienna jest reakcją endotermiczną [2].

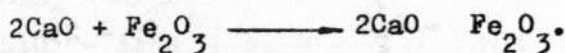
Reakcje pomiędzy zasadowym tlenkiem wapniowym - CaO, a tlenkami krzemu - SiO₂, glinu - Al₂O₃ i żelaza Fe₂O₃, powstałymi z rozpadu glinokrzemianów w strefie podgrzewania, rozpoczynają się w temperaturze 1000 - 1100°C [1]. W wyniku tych reakcji tworzą się proste krzemiany, żelaziany i gliniany wapnia wg równań:



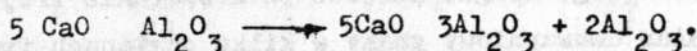
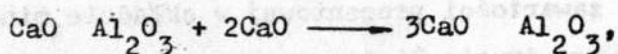
Powstawanie właściwego klinkieru cementowego rozpoczyna się w strefie egzotermicznej pieca w obszarze temperatur 1000 - 1300°C z wydzielaniem ciepła i reakcjami przebiegającymi w fazie stałej i częściowo ciekłej [1], [2], [5], [11]. W tych warunkach krzemionka łączy się z wapnem na krzemian dwuwapniowy - 2CaO · SiO₂:



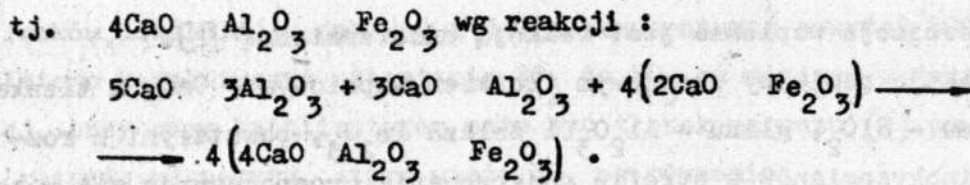
Temperatura, w której może utworzyć się krzemian dwuwapniowy, jest podawana rozmaicie przez różnych autorów: wg jednych [1], [11], [2] temperatura ta wynosi 1250°C, wg innych [12] natomiast wynosi ona 1100°C. Jednocześnie na skutek reakcji tlenku wapnia z tlenkiem żelazowym [1] powstaje żelazian dwuwapniowy - 2CaO · Fe₂O₃:



W temperaturze 1100°C zachodzi reakcja między tlenkiem wapnia i powstałymi w temperaturze 1000 - 1100°C glinianami wapnia:



Przy temperaturze 1100 - 1200°C z powstałych w poprzednich etapach związków chemicznych tworzy się ostatecznie braunmilleryt [13],



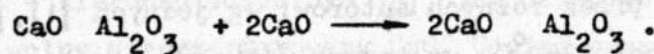
Związek ten barwi klinkier na kolor szary i nadtapia wsad piecowy.

Spiekanie, czyli częściowe stopnienie się wsadu, odbywa się w temperaturze przekraczającej 1300°C [2], [5], chociaż niektórzy autorzy przypisują temperaturę w tej fazie reakcji 1250°C [1].

Jest to proces, który sprzyja wiązaniu reszty nieprzereagowanego CaO z krzemianem dwuwapniowym na krzemian trójwapniowy - $3\text{CaO} \text{SiO}_2$ wg reakcji:



W miarę wzrostu temperatury wzrasta ilość krzemianu dwuwapniowego, a szczególnie trójwapniowego, który jest najważniejszym składnikiem klinkieru cementowego. W temperaturze około 1350°C glinian jednowapniowy reaguje z tlenkiem wapnia tworząc związek - $5\text{CaO} \quad 3\text{Al}_2\text{O}_3$ lub w temperaturze około 1380°C - $3\text{CaO} \quad \text{Al}_2\text{O}_3$ [2] wg reakcji:



Orientacyjny skład mineralny klinkieru cementowego jest następujący [1] :

$3\text{CaO} \quad \text{SiO}_2$	- C_3S	50 - 65%
$2\text{CaO} \quad \text{SiO}_2$	- C_2S	15 - 25%
$3\text{CaO} \quad \text{Al}_2\text{O}_3$	- C_3A	5 - 15%
$4\text{CaO} \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Fe}_2\text{O}_3$	- C_4AF	5 - 15%

Pod względem zawartości procentowej w składzie mineralnym klinkieru cementowego drugie miejsce po krzemianie trójwapniowym zajmuje krzemian dwuwapniowy znany w kilku odmianach trwałych w różnych temperaturach [3]: odmiana α' , zwana belitem, trwała poniżej 1420°C , odmiana α , tzw. felit, trwały między 1420 i 675°C

oraz odmiana trzecia - γ - trwała poniżej 675°C. Szybkie studzenie klinkieru zapobiega przekształceniu odmiany β - $2CaO \cdot SiO_2$ w odmianę γ - $2CaO \cdot SiO_2$, która nie posiada własności hydraulicznych, natomiast powoduje rozpad krzemianowy wskutek wzrostu objętości układu około 10% [1]. W cemencie dominuje jednak odmiana belitu, co wskazuje na to, że chłodzenie cementu w strefie studzenia pieca obrotowego odbywa się zwykle tak szybko /temperatura spada z około 1450°C do około 1100°C/, że odmiana α belitu nie zdąży przejść w odmianę β - felitu. Przejście w odmianę γ , o ile nie ma zarodków tej fazy, na ogół nie następuje.

Temperatura, w której pojawia się faza ciekła, zależy od składu chemicznego surowców i od zawartych w nich domieszek [2]. Ilustruje to tabela przedstawiająca wpływ tlenku żelazowego, sodowego i magnezowego na temperaturę topnienia mieszaniny podstawowych składników klinkieru cementowego.

Tabela

Wpływ różnych tlenków na temperaturę topnienia

Układ	Temperatura początku topnienia 0°C
1. $CaO - SiO_2$	2065
2. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$	1455
3. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$	1430
4. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$	1375
5. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$	1340
6. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO$	1365
7. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - Fe_2O_3$	1315
8. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3$	1300
9. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO - Fe_2O_3$	1280

Udział poszczególnych składników klinkieru cementowego reguluje się praktycznie głównie poprzez odpowiedni zestaw składników surowcowych i odpowiednią temperaturę wypalania. W celu otrzymania jak największej ilości podstawowego składnika klinkieru stosuje się zestaw surowców o możliwie maksymalnym module nasycenia /Kinda/ oraz minimalnym module glinowym.

L i t e r a t u r a

- [1] Skalmowski W., Chemia materiałów budowlanych, Wyd. Arkady, Warszawa 1971
- [2] Ahrends J., Borkowski J., Cieśliński W. i Pawlak W., Technologia materiałów wiążących, PWSZ, Warszawa 1959
- [3] Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, część II, PWT, Warszawa 1952
- [4] Görlich E., Chemia krzemianów, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1957
- [5] Ahrends J., Cieśliński W., Technologia cementu, Wyd. Budownictwo i Architektura, Warszawa 1956
- [6] Trzebiatowski T., Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1959
- [7] Basiński A., Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1953
- [8] Schtze D., Termiczna analiza różnicowa, PWN, Warszawa 1974
- [9] Hansen W., Ölfeuerungen, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1970
- [10] Michałowski M., Ihnatowicz A., Olej opałowy w hutnictwie żelaza, Wyd. Śląsk, Katowice 1965
- [11] Jung W.N., Butt J.M., Żurawlew W.F., Okordecow S.P., Technologia materiałów wiążących, Wyd. Budownictwo i Architektura, Warszawa 1957
- [12] Toropow A.N., Chimiya cementow Gos.Izd. po Stroit. Mater., Moskwa 1956
- [13] Skalmowski W., Penkala T., Podstawy krystalochemii i fizykochemii materiałów budowlanych, Wyd. Arkady, Warszawa 1971
- [14] Ostrowski T., Suszarnie i piece w przemyśle materiałów ogniotrwałych, Wyd. Śląsk, Katowice 1967