

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 27**  
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

OLGA KACAŁA\*  
FRANCISZEK SŁADECZEK\*\*

# Wpływ wykorzystania odpadów z procesów termicznych w zestawach surowcowych na ciepło tworzenia klinkieru portlandzkiego

**Słowa kluczowe:** ciepło klinkieryzacji, surowce wtórne, odpady, redukcja emisji CO<sub>2</sub>.

Popioły lotne oraz żużel hutniczy, które zaliczane są do odpadów z procesów termicznych, mogą stanowić wartościowe składniki zestawu surowcowego do wytwarzania klinkieru portlandzkiego. W pracy wykonano badania termiczne (TG, DSC, EGA) zestawu surowcowego złożonego z naturalnych materiałów oraz zestawu surowcowego zawierającego odpady z procesów termicznych (popioły lotne wapienne, granulowany żużel wielkopieczowy oraz żużel konwertorowy). Wykorzystując dwie metody obliczeniowe, wyznaczono wartości ciepła klinkieryzacji badanych zestawów. Wykazano korzystny wpływ dodatku surowców wtórnych do zestawu surowcowego powodujący obniżenie ciepła klinkieryzacji oraz redukcję emisji CO<sub>2</sub>.

## 1. Wprowadzenie

Rozkład węglanowych surowców wapienowych, stanowiących ok. 80% masy zestawu surowcowego (mąki surowcowej) do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, należy do najbardziej energochłonnego etapu klinkieryzacji. Termiczny rozkład węglanu wapnia wymaga dostarczenia ciepła w ilości ok. 1580 kJ/kg CaCO<sub>3</sub>. Wapienie eksploatowane na potrzeby przemysłu cementowego zawierają średnio 70–80% CaCO<sub>3</sub>, co w praktyce oznacza, że ciepło wymagane do ich rozkładu stanowi ok. 50% sumy ciepła wszystkich procesów endotermicznych zachodzących podczas klinkieryzacji [3]. Jednocześnie dwutlenek węgla wydzie-

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, o.kacala@icimb.pl

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, f.sladeczek@icimb.pl

lany w trakcie dekarbonatyzacji składników zestawu surowcowego stanowi ok. 60% całkowitej emisji CO<sub>2</sub> w procesie wytwarzania cementu [4]. Z obu tych względów uwaga producentów cementu koncentruje się na surowcach, których zastosowanie pozwala obniżyć zarówno zapotrzebowanie na ciepło tworzenia klinkieru portlandzkiego, jak i emisję CO<sub>2</sub>. Do surowców tych zalicza się odpady z procesów termicznych, takie jak żużel z hutnictwa żelaza oraz popioły lotne z elektrowni i elektrociepłowni.

W technologii cementu mianem teoretycznego ciepła tworzenia klinkieru portlandzkiego (ciepło klinkieryzacji) określa się minimalną ilość ciepła, jaką należy dostarczyć do zestawu surowcowego, aby uzyskać 1 kg klinkieru po ochłodzeniu wszystkich produktów do temperatury początkowej substratów [2]. Wartości ciepła klinkieryzacji wyznaczone w drugiej połowie XX w. wahają się w przedziale 1675–1903 kJ/kg klinkieru [5–6, 9, 11]. Przeciętna wartość ciepła klinkieryzacji obecnie stosowanych zestawów surowcowych wynosi ok. 1750 kJ/kg klinkieru. Ze względu na trudności pomiarów ciepła tworzenia klinkieru w warunkach rzeczywistych w praktyce stosuje się wzory empiryczne w oparciu o nie ciepło klinkieryzacji określa się na podstawie składu chemicznego zestawu surowcowego lub składu klinkieru portlandzkiego [1, 7].

Jedną z metod wyznaczenia ciepła klinkieryzacji jest sporządzenie teoretycznego bilansu cieplnego na podstawie znajomości zapotrzebowania ciepła poszczególnych procesów (tab. 1). Suma wartości ciepła pozycji rozchodu pomniejszona o sumę wartości ciepła pozycji przychodu stanowi teoretyczne ciepło tworzenia klinkieru portlandzkiego:

$$Q = \sum q_{rozchód} - \sum q_{przychód} \quad [\text{kJ/kg kl}] \quad (1)$$

T a b e l a 1

*Zapotrzebowanie ciepła procesów przebiegających podczas tworzenia klinkieru [7]*

Zachodzące procesy	Ciepło procesu ( $q$ ) [kJ/kg klinkieru]
Pozycje rozchodu	
Ogrzanie mąki suchej od $t_p$ do 450°C	$q_a = G_s \cdot 1,06 \cdot (450 - t_p)$
Rozkład kaolinitu w 450°C	$q_b = G_s \cdot \frac{0,35 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{100} \cdot 6700$
Ogrzanie mąki od 450 do 900°C	$q_c = [G_s - (\frac{G_s \cdot 0,35 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{100})] \cdot 450 \cdot 1,185$
Dekarbonatyzacja CaCO <sub>3</sub> i MgCO <sub>3</sub> w 900°C	$q_d = 1658 \cdot G_{\text{CaCO}_3} + 816 \cdot G_{\text{MgCO}_3}$

cd. tab. 1

Zachodzące procesy	Ciepło procesu ( $q$ ) [kJ/kg klinkieru]
Ogrzanie mąki od 900 do 1450°C	$q_e = G_{sp} \cdot 550 \cdot 1,034$
Utworzenie fazy ciekłej	$q_f = 92$
Pozycje przychodu	
Krystalizacja minerałów zawartych w klinkierze	$q_g = \frac{448 \cdot C_3S + 603 \cdot C_2S + 348 \cdot C_3A + 109 \cdot C_4AF}{100}$
Rekrystalizacja metakaolinitu w 950°C	$q_h = 0,0217 \cdot Al_2O_3 \cdot 301$
Chłodzenie klinkieru od 1450°C do $t_p$	$q_i = 1,093(1450 - t_p)$
Chłodzenie CO <sub>2</sub> z węglanów od 900°C do $t_p$	$q_j = \left[ \frac{G_s \cdot (\text{str. praż.} - 0,35 Al_2O_3)}{100} \right] (900 - t_p) \cdot 1,072$
Chłodzenie par wody krystalizacyjnej od 450°C do $t_p$	$q_k = \left( \frac{G_s \cdot 0,35 Al_2O_3}{100} \right) (450 - t_p) \cdot 1,93$

$t_p$  – temperatura początkowa mąki surowcowej (odniesienia) [°C];

$G_s$  – wskaźnik zużycia mąki surowcowej (w stanie suchym) [kg/kg kl];

$Al_2O_3$  – zawartość tlenku w mące surowcowej (w stanie suchym) [% mas.];

$G_{CaCO_3}$ ,  $G_{MgCO_3}$  – zawartość węglanu wapnia i węglanu magnezu w mące surowcowej [kg/kg kl];

$G_{sp}$  – wskaźnik zużycia mąki surowcowej (w stanie wyprażonym) [kg/kg kl];

$C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  – zawartość kolejno: alitu, belitu, glinianu trójwapniowego i glinożelazianu wapnia w klinkierze [% mas.];

str. praż. – strata prażenia mąki surowcowej [% mas.].

Odmiennym sposobem obliczenia ciepła klinkieryzacji zaproponowanym przez Strassena jest zastosowanie wzoru opartego na zawartości głównych tlenków tworzących klinkier [1]:

$$Q = (4,11 \cdot Al_2O_3 + 6,48 \cdot MgO + 7,646 \cdot CaO - 5,116 \cdot SiO_2 - 0,59 \cdot Fe_2O_3) \cdot 4,187 \text{ [kJ/kg kl]} \quad (2)$$

Przedstawione metody obliczeniowe pozwalające wyznaczyć teoretyczne ciepło klinkieryzacji zostały opracowane dla tradycyjnych namiarów surowcowych składających się z naturalnych surowców. Autorzy wzorów założyli, że cała ilość CaO zawartego w zestawach wprowadzana jest w formie węglanu wapnia. Przyjęcie takiego założenia w przypadku zestawów surowcowych zawierających

odpady z procesów termicznych prowadzi do otrzymania zawyżonych wartości ciepła klinkieryzacji.

## 2. Charakterystyka odpadów z procesów termicznych i zestawów surowcowych

### 2.1. Popioły lotne

Popioły lotne będące odpadami powstającymi w wyniku spalania paliw w elektrowniach i elektrociepłowniach (kod 10 01) [12] stanowią drugą, po odpadach powstających w wyniku eksploatacji i przeróbki kopalin, co do znaczenia grupę odpadów wytwarzanych w przemyśle. Popioły lotne z węgla (kod 10 01 02) stanowią problem ze względu na trudności z ich zagospodarowaniem. Z końcem 2014 r. odnotowano łączną masę popiołów lotnych zalegających na składowiskach przekraczającą 26 mln Mg [10]. Popioły lotne wapienne zaliczane do tej grupy są produktem spalania węgla brunatnego. Analiza tlenkowa popiołów wykazuje głównie obecność:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pozostałymi składnikami występującymi w znacznych ilościach są  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{SO}_3$  (siarczany).

### 2.2. Żużel

Przemysł hutniczy w Polsce produkuje rocznie ponad 3 mln Mg żużla wielkopiecowego [10] i pomimo dużego stopnia jego zagospodarowania nadal ok. 3 mln Mg materiału znajduje się na składowiskach (kod 10 02 01) [12]. Granulowany żużel wielkopiecowy powstaje podczas produkcji surowki żelaza w wielkim piecu. Drobne granule żużla uzyskuje się podczas chłodzenia ciekłego materiału wodą. Skład chemiczny żużla wielkopiecowego uzależniony jest głównie od parametrów skały płonnej towarzyszącej rudzie żelaza. Głównymi tlenkami tworzącymi żużel wielkopiecowy są  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$ . Odmiennym składem chemicznym, o większej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , charakteryzuje się żużel konwertorowy będący produktem procesu wytapiania stali w konwertorach tlenowych [8].

### 2.3. Zestawy surowcowe

Przedmiotem badań były dwa zestawy surowcowe do wytwarzania klinkieru portlandzkiego sporządzone z odmiennych rodzajów surowców, stosowanych w dwóch cementowniach w Polsce (tab. 2). Zestaw I składał się z naturalnych kopalin: wapień, margiel. Zestaw II zawierał w swym składzie zarówno surowce naturalne (wapień, piasek), jak i surowce wtórne (mieszanka granulowanego żużla wielkopiecowego z żużlem konwertorowym oraz popioły lotne wapienne). Udział procentowy popiołów lotnych oraz mieszanki żużlowej w zestawie II wyniósł łącznie 14,5% suchej masy.

Wymienione wyżej surowce wtórne wykorzystuje się w przemyśle cementowym jako składniki zestawu surowcowego ze względu na wysoką zawartość w nich tlenków podstawowych ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz jako składniki główne cementów powszechnego użytku. Warunki powstawania odpadów w procesach wysokotemperaturowych powodują, że nie zawierają one minerałów węglanowych. Dzięki temu istotnie zmniejsza się zapotrzebowanie ciepła w procesie klinkieryzacji oraz redukuje się emisję dwutlenku węgla.

Tabela 2

*Skład tlenkowy badanych zestawów surowcowych oraz surowców wtórnych*

Nazwa	Strata prażenia	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
Zestaw I	35,4	13,0	3,4	1,9	41,8	1,3
Zestaw II	33,0	13,6	3,5	2,1	43,6	1,4
Żużel	6,6	27,8	6,6	14,9	31,4	8,6
Popioły lotne	2,5	43,8	20,4	7,6	19,7	1,6

Źródło: Badania własne.

### 3. Omówienie wyników badań doświadczalnych

Zawartość tlenku wapnia w zestawach surowcowych wyznaczono w oparciu o wyniki analizy termogravimetrycznej (TG/DTG) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC wraz z analizą gazów wydzielających się podczas pomiaru (EGA). Krzywe TG/DTG umożliwiły wyznaczenie wielkości ubytku masy próbek wynikającego z rozkładu  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ . Metoda DSC pozwoliła na wyznaczenie wartości efektu termicznego reakcji dekarbonatyzacji  $\text{CaCO}_3$ , potwierdzonego analizą wydzielających się gazów (EGA, por. tab. 3). W celach porównawczych badania przeprowadzono również dla próby spektralnie czystego węglanu wapnia.

Wyniki badań przedstawiono w formie termogramów (ryc. 1–3), gdzie: TG – linia ciągła zielona, DTG – linia przerywana niebieska, DSC – linia ciągła czerwona, EGA – linia ciągła czarna.

Tabela 3

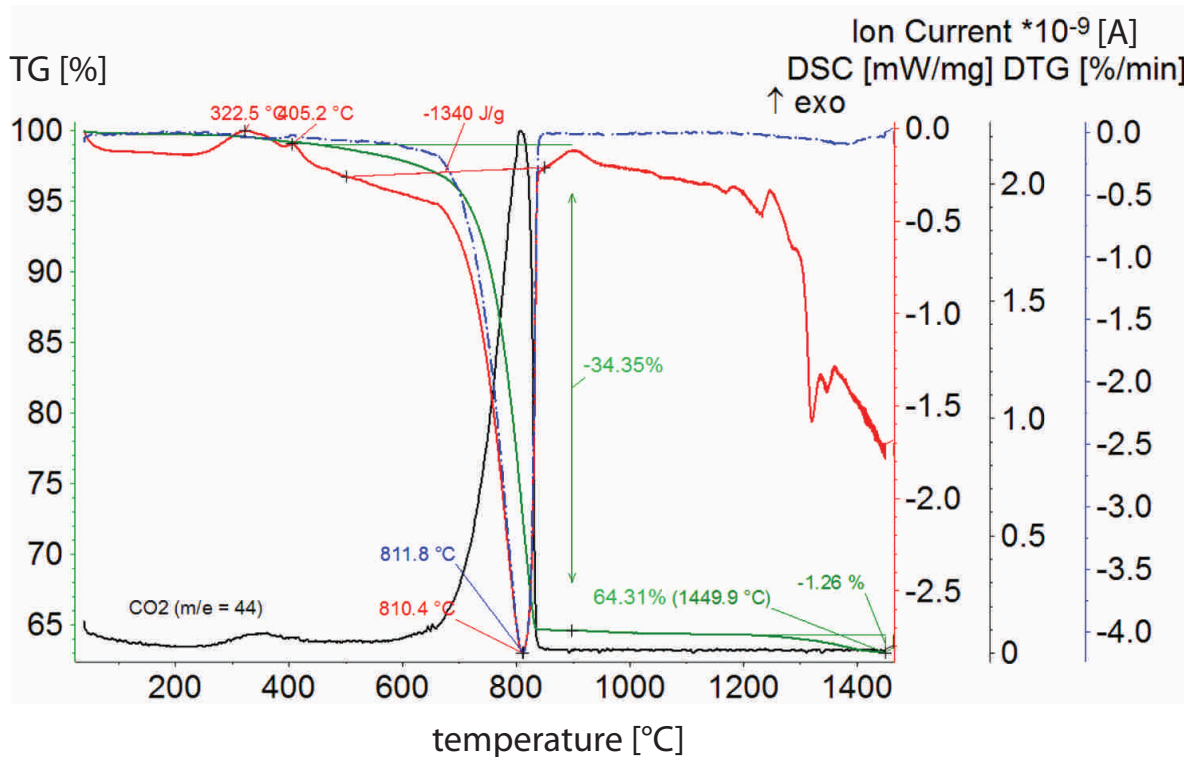
*Zestawienie wyników badań termicznych*

Nazwa	$\text{CO}_2$ z rozkładu $\text{CaCO}_3$ [%] <sup>a</sup>	$\text{CaCO}_3$ [%] <sup>a</sup>	Ciepło reakcji rozkładu $\text{CaCO}_3$ [kJ/kg próbki] <sup>b</sup>
Zestaw I	34,35	78,1	1 340
Zestaw II	32,94	74,9	1 303
Węglan wapnia	43,90	99,8	1 577

<sup>a</sup> uzyskane metodą termicznej analizy różnicowej (TG/DTG),

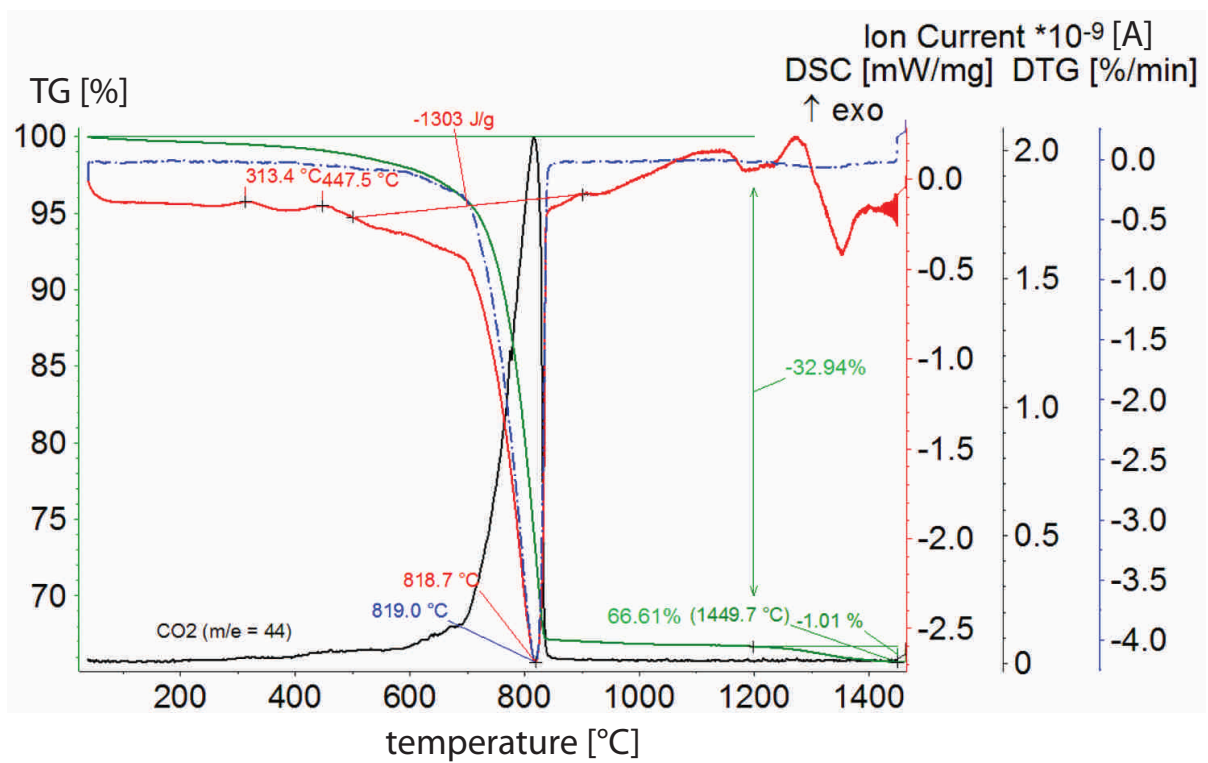
<sup>b</sup> uzyskane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

Źródło: Badania własne.



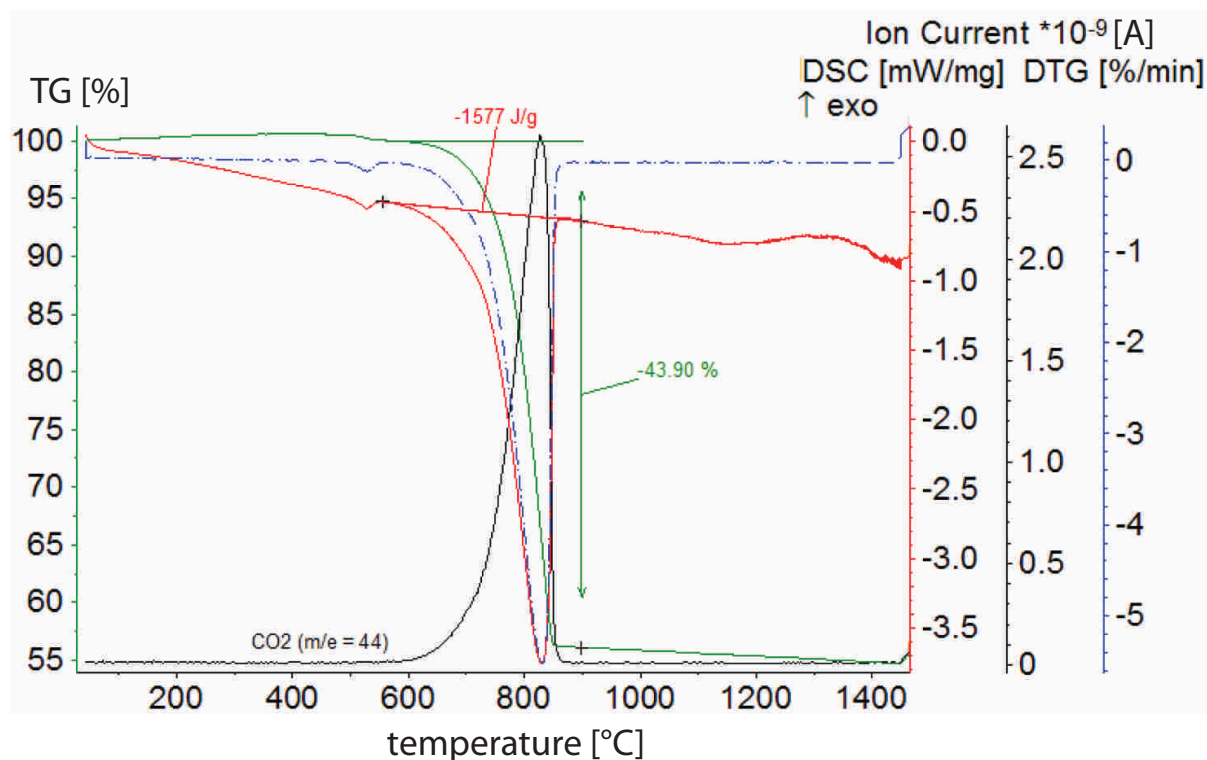
Źródło: Badania własne.

Ryc. 1. Termogram (TG, DTG, DSC, EGA) zestawu surowcowego I



Źródło: Badania własne.

Ryc. 2. Termogram (TG, DTG, DSC, EGA) zestawu surowcowego II



Źródło: Badania własne.

Ryc. 3. Termogram (TG, DTG, DSC, EGA) węgla wapnia spektralnie czystego

## 4. Obliczenia ciepła klinkieryzacji

Ciepło tworzenia klinkieru portlandzkiego z zestawów surowcowych obliczono dwoma sposobami – na podstawie składu chemicznego zestawu (1) i metodą bilansu cieplnego (2). Ciepło klinkieryzacji B wyznaczono w oparciu o wyniki badań termicznych, uwzględniając zawartość CaO występującą w formie  $\text{CaCO}_3$  lub posługując się wyznaczoną wartością efektu cieplnego związanego z rozkładem węgla wapnia. W celu wykazania różnic określono teoretyczne ciepło klinkieryzacji A, wykorzystując wyniki analizy tlenkowej prób zestawów przy założeniu, że całość CaO w zestawie surowcowym występuje w formie  $\text{CaCO}_3$  (tab. 4).

Tabela 4

Ciepło klinkieryzacji badanych zestawów surowcowych [kJ/kg klinkieru]

Nazwa	Ciepło klinkieryzacji A (całkowita ilość CaO w formie $\text{CaCO}_3$ )			Ciepło klinkieryzacji B (oznaczona część CaO w formie $\text{CaCO}_3$ )			średnia
	wg analizy tlenkowej			wg ilości $\text{CaCO}_3$ określonej metodą TG/DTG		wg ciepła rozkładu $\text{CaCO}_3$ określonego metodą DSC	
Wzór	(1)	(2)	średnia	(1)	(2)	(1)	
Zestaw I	1 878	1 887	1 883	1 819	1 875	1 859	1 851
Zestaw II	1 727	1 793	1 760	1 657	1 677	1 712	1 682

Źródło: Badania własne.



Najwyższe wartości ciepła klinkieryzacji dla obu zestawów otrzymano przy założeniu, że całkowita ilość CaO występowała jako CaCO<sub>3</sub> (ciepło klinkieryzacji A). W przypadku zestawu I wartości ciepła klinkieryzacji A oraz ciepła klinkieryzacji B są do siebie zbliżone – odchylenie standardowe  $\sigma = 24$  w przeciwieństwie do wartości uzyskanych dla zestawu II ( $\sigma = 47$ ). W przypadku zestawu złożonego z naturalnych surowców (zestaw I) praktycznie cała ilość tlenu wapnia w zestawie występuje w formie węglanu wapnia, co potwierdza stosunkowo mały rozrzut wyników ciepła klinkieryzacji A oraz B. Istotne różnice w wartościach ciepła klinkieryzacji A oraz B zestawu II są spowodowane tym, że część CaO w tym zestawie nie występuje w formie CaCO<sub>3</sub>. Zakładając, że cała ilość CaO w zestawie II pochodziłaby z węglanu wapnia, wartość ciepła klinkieryzacji tego zestawu wyniosłaby 1760 kJ/kg klinkieru, natomiast uwzględniając faktyczną ilość CaO wprowadzoną w formie węglanów uzyskano wartość ciepła klinkieryzacji wynoszącą 1682 kJ/kg klinkieru. Zastąpienie części zestawu surowcowego materiałami pochodzącymi z procesów termicznych (14,5% s.m.) pozwoliło na obniżenie ciepła niezbędnego do przeprowadzenia klinkieryzacji o 78 kJ/kg klinkieru (4,43%) w stosunku do wartości ciepła klinkieryzacji, w przypadku gdy cała ilość CaO w zestawie występowała jako CaCO<sub>3</sub>. Substytucja surowców węglanowych surowcami wtórnymi pozwoliła na obniżenie ilości wydzielającego się CO<sub>2</sub> o ok. 19,6 g/kg klinkieru (3,67%). Porównując średnie ciepło klinkieryzacji B zestawu I i średnie ciepło klinkieryzacji B zestawu II obserwuje się istotną różnicę w ich wartościach, wynoszącą 169 kJ/kg klinkieru (9,13%).

## 5. Podsumowanie

1. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość obniżenia ciepła tworzenia klinkieru portlandzkiego zestawów zawierających odpady z procesów termicznych. Wprowadzenie do zestawu surowcowego 14,5% s.m. odpadów z procesów termicznych pozwoliło na obniżenie ciepła klinkieryzacji o 78 kJ/kg klinkieru (4,43%) w porównaniu do zestawu składającego się z tradycyjnych surowców. Należy jednak brać pod uwagę możliwość nieznacznego wzrostu energii przemiału zestawu zawierającego żużel.

2. Stosowanie odpadów z procesów termicznych, jako składników zestawu surowcowego do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, pozwala na obniżenie emisji CO<sub>2</sub> w wyniku ograniczenia zawartości CaCO<sub>3</sub> w zestawie surowcowym (emisja surowcowa) oraz zmniejszenie jednostkowego zapotrzebowania paliwa (emisja paliwowa). Wprowadzenie surowców wtórnych do badanego zestawu przyczyniło się do obniżenia emisji CO<sub>2</sub> z surowców o ok. 19,6 g/kg klinkieru (3,67%)\*.

---

\* Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w ramach programu GEKON – Generator Koncepcji Ekologicznych (GEKON2/05/266929/16/2015).

## Literatura

- [1] A l s o p P., *The Cement Plant Operations Handbook*, 6. ed., Tradeship Publications Ltd, United Kingdom 2014.
- [2] B o b r o w s k i A., G a w l i c k i M., Ł a g o s z A., N o c u ń - W c z e l i k W., *Cement: metody badań, wybrane kierunki stosowania*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
- [3] B o l e w s k i A., B u d k i e w i c z M., W y s z o m i r s k i P., *Surowce ceramiczne*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1991.
- [4] Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, Dokument Referencyjny Najlepszych Dostępnych Technik (BAT), 2013 <http://eippcb.jrc.es/reference/> (19.08.2016).
- [5] D u d a W.H., *Cement Data Book*, 2. ed., Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1976.
- [6] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [7] K u r d o w s k i W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1981.
- [8] *Mineralne surowce odpadowe*, red. R. Ney, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2009.
- [9] *Zasady eksploatacji pieców obrotowych w procesie wypalania klinkieru cementowego*, oprac. E. Nowak i in., Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych w Opolu, Zakład Techniki Procesów Ciepłych, Oddział w Krakowie, Opole 1998.
- [10] „Rocznik Statystyczny”, GUS, 2016.
- [11] S u l i k o w s k i J., *Cement: produkcja i zastosowanie*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1981.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz.U. z 2014 r. poz. 1923.

OLGA KACAŁA  
FRANCISZEK SŁADECZEK

### THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT WASTE USAGE IN RAW MIX ON HEAT OF PORTLAND CLINKER FORMATION

**Keywords:** heat of clinker formation, secondary raw materials, wastes, reduction of CO<sub>2</sub> emissions.

Waste from thermal processes such as fly ashes and blast furnace slag may be used as a valuable components of raw mixes for the manufacturing of Portland clinker. In the paper the thermal analysis (TG, DSC, EGA) of raw mix consisting of natural materials and a raw mix which includes secondary raw materials from thermal processes (calcareous fly ash, granulated blast furnace slag and converter slag) was performed. Using two different methods of calculation, the heat of clinker formation of tested raw mixes was determined. Beneficial effect of the addition of secondary raw materials to a raw mix on the reduction of heat of clinker formation and decrease of CO<sub>2</sub> emissions has been proven.