

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

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

---

**Nr 33**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok XI**

**Warszawa–Opole 2018**

---

OLGA KACAŁA\*

MAREK GAWLICKI\*\*

EWA GŁODEK-BUCYK\*\*\*

# Ocena spiekalności namiarów surowcowych do wytwarzania klinkieru portlandzkiego wypalanych z udziałem stałych paliw alternatywnych

**Słowa kluczowe:** klinkier portlandzki, paliwa alternatywne, spiekalność namiaru surowcowego, zdolność do klinkieryzacji.

W pracy dokonano oceny zdolności do klinkieryzacji czteroskładnikowego namiaru surowcowego (wapień, żużel stalowniczy, wapienny popiół lotny z węgla brunatnego, piasek kwarcowy) do wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Stwierdzono, ocenę taką można z powodzeniem przeprowadzić, wykorzystując do tego celu wskaźnik Lafarge K 1450. Badania wykazały, że wzrost z 50 do 85% ekwiwalentu ciepła ze stałych paliw alternatywnych współpalanych z węglem kamiennym nie obniża w sposób istotny zdolności do klinkieryzacji analizowanego namiaru surowcowego. Spiekalność namiaru surowcowego jest uzależniona głównie od uziarnienia żużla stalowniczego i piasku kwarcowego. Zdolność do klinkieryzacji namiarów surowcowych określono w skali Lafarge K 1450 jako umiarkowaną. Wzrost zawartości „grubych” ziaren piasku i żużla obniżał zdolność do klinkieryzacji badanego namiaru surowcowego z umiarkowanej do słabej.

## 1. Wprowadzenie

Nieco kontrowersyjne twierdzenie, że dobrej jakości klinkier portlandzki można uzyskać z mieszaniny dowolnych materiałów, zapewniających odpowiednie udziały w nmiarze surowcowym czterech podstawowych tlenków ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,

---

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

\*\* Dr hab. inż., prof. ICiMB, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, m.gawlicki@icimb.pl

\*\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu, e.glodek@icimb.pl

$\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i gwarantujących właściwe proporcje między tymi tlenkami, zdaje się znajdować potwierdzenie w intensyfikacji poszukiwań nowych surowców, które mogą być wykorzystane w przemyśle cementowym. Próby zmian składu namiaru surowcowego uwarunkowane nadrzędnymi przesłankami ekonomicznymi są często motywowane chęcią zmniejszenia zawartości węgla w namiarze surowcowym, a tym samym ograniczenia emisji dwutlenku węgla. Duży wpływ na takie działania ma również dążenie do racjonalnego zagospodarowania jak największej ilości odpadów oraz chęć ograniczenia eksploatacji nieodtwarzalnych złóż surowców naturalnych, co z kolei stanowi istotny element ochrony środowiska i realizacji zasad gospodarki o obiegu zamkniętym. Poza tendencją do zmian składników namiarów surowcowych, bardzo silnie zaznacza się w cementowniach dążenie do zmaksymalizowania substytucji paliw naturalnych przez paliwa alternatywne, w tym stałe paliwa wtórne (SPW), określane również często akronimem RDF (ang. *refuse derived fuels*). Jednym ze skutków współspalania paliw naturalnych (węgla) i paliw alternatywnych są zmiany ilości i składu chemicznego tworzącego się popiołu, wywierającego znaczący wpływ na procesy zachodzące w instalacjach piecowych, w tym na spiekalność surowców, których miernikiem jest zdolność do klinkieryzacji namiaru surowcowego. Wpływ ten zaznacza się tym wyraźniej, im większy jest stopień substytucji paliw naturalnych. Jest oczywiste, że wprowadzenie nowych składników do namiaru surowcowego oraz sukcesywnie narastająca substytucja węgla przez paliwa alternatywne wymaga wzmożonej kontroli oraz oceny ich wpływu na procesy zachodzące w instalacji piecowej.

Przedmiotem prezentowanych badań był czteroskładnikowy namiar surowcowy zawierający obok kamienia wapiennego: żużel stalowniczy, naturalny piasek kwarcowy oraz wapienny popiół lotny z węgla brunatnego, zaś celem pracy było określenie zdolności do klinkieryzacji wspomnianego namiaru surowcowego, do którego wprowadzono 3% popiołu ze spalania mieszaniny węgla kamiennego i stałych paliw wtórnych.

## 2. Metody oznaczania zdolności do klinkieryzacji namiaru surowcowego

Zdolność do klinkieryzacji namiaru surowcowego, utożsamiana zazwyczaj z jego spiekalnością, jest uzależniona głównie od składu chemicznego, składu fazowego oraz uziarnienia poszczególnych składników. Znaczącą rolę odgrywa również homogenizacja i zagęszczenie materiału oraz sposób prowadzenia wypalania.

Złożoność i duża liczba procesów fizykochemicznych zachodzących podczas wytwarzania klinkieru portlandzkiego oraz ich synergia jest bardzo trudna do opisu ilościowego, stąd też różne sposoby tworzenia wskaźników, które w za-

mierzeniach ich twórców stanowić powinny miarę oceny zdolności przekształcania się niamiaru surowcowego w klinkier portlandzki.

Wskaźniki zdolności do klinkieryzacji (wskaźniki spiekalności) wyznaczone są między innymi na podstawie wzorów uwzględniających skład chemiczny i fazowy niamiaru surowcowego [1–2], wartość modułu nasycenia wapnem LSF, modułu krzemowego MK oraz zawartości MgO, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O [3–4] lub wartość LSF, zawartość fazy ciekłej obecnej w badanym układzie w temperaturze 1350°C oraz uziarnienie (% m/m pozostałości na sicie # 90 μm) [4]. Wzory, na podstawie których wykonywane są te obliczenia podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Wzory do obliczeń wskaźników zdolności do klinkieryzacji niamiaru surowcowego [5]

Wskaźnik	Sposób obliczania	Źródło
BI <sub>1</sub>	$\frac{C_3S}{C_4AF + C_3A}$ (wartość zalecana: 2,6–4,5)	H. Kühl, H. Lorenz [1]
BI <sub>2</sub>	$\frac{C_3S}{C_4AF + C_3A + M + K + N}$	H.N. Banerjea [2]
BF <sub>1</sub>	$LSF^* + 10MK - 3(M + K + N)$ (wartość zalecana: 105–110)	K.E. Peray [3]
BF <sub>2</sub>	$LSF^* + 6(MK - 2) - (M + K + N)$	H.N. Banerjea [2]
B <sub>th</sub>	$55,5 + 11,9R_{+90\mu m} + 1,58(LSF^{**} - 90)^2 - 0,43L_c^2$	U. Ludwig, G. Rückensteiner [4]

Oznaczenia:

\* LSF = (100C/2,8S + 1,65A + 0,35F) przy MG > 0,64,

lub LSF = (100C/2,8S + 1,1A + 0,7F) przy MG < 0,64.

\*\*LSF = 100(C + 0,75M)/2,8S + 1,18A + 0,65F przy MG ≤ 2,0,

lub LSF = 100(C + 1,5M)/2,8S + 1,8A + 0,65F przy MG < 2,0.

M, K, N – odpowiednio zawartość MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O [% m/m].

L<sub>c</sub> – udział fazy ciekłej w 1350°C wg Dahla [6].

R<sub>+90μm</sub> – pozostałości na sicie # 90 μm [% m/m].

Poza wskaźnikami zawartymi w tabeli 1, obliczanymi w oparciu o wyniki rutynowych badań wykonywanych w cementowniach, znanych jest również szereg innych wskaźników umożliwiających dokonywanie oceny zdolności do klinkieryzacji niamiarów surowcowych, których wyznaczenie wymaga jednak wykona-

nia dodatkowych badań. Jednym z takich wskaźników jest wskaźnik zdolności do klinkieryzacji opracowany przez Blaise'a, Musikasa i Tiedreza, wyznaczany w oparciu o wyniki oznaczeń zawartości wolnego wapna w próbkach namiaru surowcowego prażonego w temperaturze 1000–1450°C i obliczany ze wzoru [7]:

$$ZK = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6}, \quad (1)$$

gdzie:

$C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  i  $C_6$  oznaczają zawartość niezwiązanego CaO (wolnego wapna) w próbkach namiaru surowcowego, prażonych przez 20 minut w temperaturze: 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C.

Wzrost wartości ZK oznacza poprawę zdolności do klinkieryzacji namiaru surowcowego.

Metodą uwzględniającą wpływ na spiekalność namiaru surowcowego modułów LSF i MK oraz zawartości „grubych” ziaren kwarcu i kalcytu, a także nierozpuszczalnej pozostałości w HCl, jest metoda Fundala, który przyjął, że miarą spiekalności namiaru surowcowego jest zawartość wolnego wapna w mieszaninie surowcowej wypalanej przez 30 minut w temperaturze 1400°C, wyznaczona w oparciu o następującą zależność [8]:

$$CaO_{1400^\circ C}^{30 \text{ min}} = 0,33(LSF + 5,1MK - 107) + 0,93Q_{+45\mu m} + 0,56C_{+125\mu m} + 0,2A_q, \quad (2)$$

gdzie:

LSF – moduł nasycenia wapnem [-],

MK – moduł krzemowy [-],

$Q_{+45\mu m}$  – zawartość ziaren kwarcu  $> 45 \mu m$  w namiarze surowcowym [% m/m],

$C_{+125\mu m}$  – zawartość ziaren kalcytu  $> 125 \mu m$  w namiarze surowcowym [% m/m],

$A_q$  – pozostałość nierozpuszczalna w HCl pomniejszona o zawartość kwarcu o uziarnieniu  $> 45 \mu m$  [% m/m].

Im wyższa jest wartość wyznaczona z powyższego wzoru, tym trudniej przebiega spiekanie i tym samym gorsza jest zdolność do klinkieryzacji namiaru surowcowego.

Kolejnym miernikiem zdolności do klinkieryzacji jest wskaźnik spiekalności Lafarge K 1450, uzależniony od szybkości tworzenia się alitu w reakcji belitu z wolnym wapnem w temperaturze 1450°C. Wskaźnik ten obliczany jest w sposób następujący [9]:

$$\text{Lafarge } K1450 = \frac{1000}{3,07\Delta} \ln\left(\frac{C + \Delta}{C_o + \Delta} \cdot \frac{C_o}{C}\right), \quad (3)$$

gdzie:

$$C_o = \text{CaO} - 1,87\text{SiO}_2 - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3,$$

$C$  = zawartość wolnego wapna w próbce prażonej przez 30 minut w temperaturze 1450°C,

$$\Delta = 2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}.$$

Ocena zdolności do klinkieryzacji w oparciu o wskaźnik Lafarge K 1450 dokonywana jest opisowo, przy wykorzystaniu skali ocen podanych w tabeli 2.

T a b e l a 2

Skala ocen zdolności do klinkieryzacji w oparciu o wartości wskaźnika Lafarge K 1450 [9]

Wartość wskaźnika Lafarge K 1450	Zdolność do klinkieryzacji
< 30	bardzo słaba
30–45	słaba
45–70	umiarkowana
70–100	dobra
100–140	bardzo dobra
> 140	znakomita

### 3. Część doświadczalna

Materiałami wyjściowymi użytymi do badań był nmiar surowcowy do produkcji klinkieru portlandzkiego, składający się z kamienia wapiennego, żużła hutniczego, piasku kwarcowego i popiołu lotnego z węgla brunatnego oraz popiół z paliwa (mieszaniny węgla kamiennego i SPW). Udziały poszczególnych składników w nmiarze surowcowym były następujące:

- wapień – 81,8%,
- żużel stalowniczy – 8,7%,
- popiół lotny wapienny – 6,2%,
- piasek kwarcowy – 3,3%.

Skład chemiczny surowców oraz nmiaru surowcowego podano w tabeli 3, zaś w tabeli 4 przedstawiono skład popiołu z paliwa.

Tabela 3

*Zawartość podstawowych składników w surowcach i namiarze surowcowym*

Analizowany materiał	Zawartość [% m/m]						
	strata prażenia	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Kamień wapienny	39,18	6,69	1,80	0,80	49,00	0,81	0,42
Żużel stalowniczy	4,37	29,31	5,58	13,21	32,32	6,61	0,39
Popiół lotny wapienny	2,42	48,78	19,23	4,67	17,31	1,48	1,89
Piasek kwarcowy	0,36	95,80	1,38	0,34	0,32	0,49	0,21
Namiar surowcowy LSF = 98,2; MK = 2,7; MG = 1,5	32,60	14,20	3,20	2,10	44,00	1,30	0,50

Źródło: Tab. 3–8 – opracowanie własne.

Tabela 4

*Zawartość podstawowych składników w analizowanych popiołach*

Rodzaj popiołu	Zawartość [% m/m]					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
Popiół z węgla kamiennego	4,4	40,8	32,2	10,4	1,4	1,0
Popiół z SPW	32,8	32,7	18,9	3,8	1,9	1,0
Popiół z paliwa PA	21,3	35,9	24,3	6,5	1,7	1,0
Popiół z paliwa PB	29,2	33,7	20,3	4,5	1,9	1,0

Badaniom spiekalności poddano dwie serie próbek – namiary surowcowe, do których wprowadzono 3% popiołu z paliwa, odpowiednio PA i PB.

Serię 1 (próbki 1A i 1B) stanowiły mieszaniny namiaru surowcowego pobranego z cementowni oraz popiołu z paliwa. Do próbki 1A wprowadzono 3% popiołu ze spalania paliwa PA o składzie zapewniającym uzyskanie 50% energii cieplnej ze spalania SPW i 50% ze spalania węgla. Próbka 1B zawierała 3% popiołu ze spalania paliwa PB, w którym 85% uzyskanej energii cieplnej było wynikiem spalania SPW, a 15% spalania węgla. Średnia wartość opałowa SPW wynosiła 19 054 kJ/kg, zaś węgla – 27 842 kJ/kg. Zawartości popiołu – odpowiednio: 12,39 i 7,07%.

Seria 2 składała się z pięciu namiarów surowcowych 2A, 2B, 2C, 2D i 2E o tej samej zawartości poszczególnych składników oraz 3% popiołu PB. Przygotowano je poprzez zmieszanie i homogenizację zmielonego w laboratoryjnym młynku walcowo-pierścieniowym wapienia oraz mieszaniny żużla i piasku z wapiennym popiołem lotnym z węgla brunatnego oraz popiołem PB. Namiary surowcowe różniły się między sobą uziarnieniem (czasem mielenia) wapienia i uziarnieniem mieszanki żużlowo-piaskowej. Skład ziarnowy namiarów podano w tabeli 5.

Tabela 5

## Analiza składu ziarnowego namiarów surowcowych

Oznaczenie próbki namiaru surowcowego	Składniki badanego materiału			Wymiar oczka # sita [mm]	Udział klasy ziarnowej [% m/m]	Sumaryczna pozostałość na sicie [% m/m]
1A	namiar surowcowy z cementowni			> 0,200	4,5	4,5
				0,125	8,4	12,9
				0,090	13,6	26,5
				< 0,090	73,5	100,0
1B	namiar surowcowy z cementowni			> 0,200	4,4	4,4
				0,125	8,8	13,2
				0,090	14,2	27,4
				< 0,090	72,6	100,0
2A	wapień (1,0 min)	popiół lotny wapienny	żużel + piasek (3,0 min)	> 0,200	7,8	7,8
				0,125	11,3	19,0
				0,090	15,3	34,4
				< 0,090	65,6	100,0
2B	wapień (1,0 min)	popiół lotny wapienny	żużel + piasek (4,0 min)	> 0,200	5,9	5,9
				0,125	16,1	22,0
				0,090	14,0	36,0
				< 0,090	64,0	100,0
2C	wapień (1,5 min)	popiół lotny wapienny	żużel + piasek (3,0 min)	> 0,200	4,2	4,2
				0,125	12,8	17,0
				0,090	16,0	33,0
				< 0,090	67,0	100,0
2D	wapień (2,0 min)	popiół lotny wapienny	żużel + piasek (2,0 min)	> 0,200	4,5	4,5
				0,125	7,0	11,5
				0,090	12,1	23,6
				< 0,090	76,4	100,0
2E	wapień (2,0 min)	popiół lotny wapienny	żużel + piasek (3,0 min)	> 0,200	3,1	3,1
				0,125	7,2	10,3
				0,090	15,2	25,5
				< 0,090	74,5	100,0

Uwaga: W nawiasach podano czas mielenia próbek.



Z omawianych mieszanin uformowano pastylki, które wypalono w temperaturze 1400°C i 1450°C, oznaczając w nich zawartość niezwiązanego tlenku wapnia metodą acetylooctanową [10]. Czas wypalania wynosił 30 minut. Materiał wypalony w temperaturze 1450°C (klinkier) poddano analizie chemicznej. Wyniki analiz wraz z obliczonymi na ich podstawie modułami i składem fazowym klinkieru podano w tabeli 6.

Tabela 6

*Charakterystyka klinkierów uzyskanych z namiarów surowcowych wypalanych w temperaturze 1450°C*

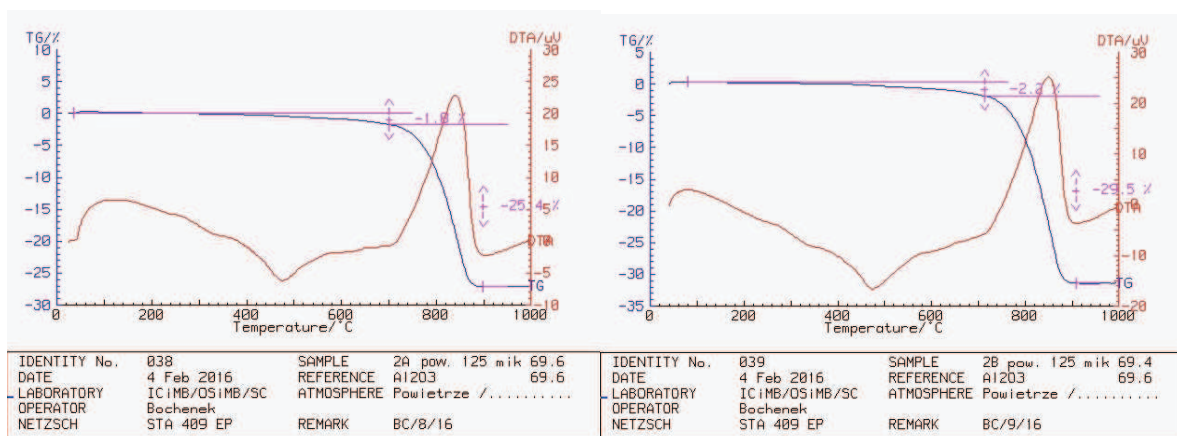
Oznaczone składniki i obliczone parametry klinkieru	Zawartość w klinkierze [% m/m]						
	1A	1B	2A	2B	2C	2D	2E
Strata prażenia	0,44	0,50	0,32	0,32	0,32	0,55	0,45
SiO <sub>2</sub>	21,16	21,23	22,14	22,00	22,31	21,91	21,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,45	5,40	5,44	5,55	5,51	5,30	5,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,59	3,37	3,53	3,44	3,49	3,54	3,52
CaO	65,95	66,19	65,73	65,92	65,86	65,76	65,77
MgO	1,82	1,81	1,80	1,93	1,85	1,77	1,83
SO <sub>3</sub>	0,25	0,27	0,11	0,08	0,03	0,15	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,02	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	0,16	0,19	0,14	0,12	0,15	0,15	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35	0,22	0,19	0,19	0,19	0,20	0,19
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,32	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,19	0,18	0,19	0,19	0,22	0,19
CaO <sub>w</sub> 1400°C	-	-	3,94	4,17	3,77	4,21	3,99
CaO <sub>w</sub> 1450°C	2,67	3,00	2,22	2,24	1,86	3,29	2,65
Obliczone wartości modułów i skład fazowy klinkieru							
LSF	97,0	97,3	93,0	93,7	92,5	94,1	94,6
MK	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4
MG	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5
C <sub>3</sub> S [%]	54,3	54,0	48,4	49,6	48,9	46,7	49,8
C <sub>2</sub> S [%]	19,7	20,1	27,0	25,7	27,1	27,6	24,7
C <sub>3</sub> A [%]	8,4	8,6	8,4	8,9	8,7	8,1	8,4
C <sub>4</sub> AF [%]	10,9	10,3	10,7	10,5	10,6	10,8	10,7

W próbkach serii 2 oznaczono udział ziaren kwarcu  $> 45 \mu\text{m}$ , pozostałość nierozpuszczalną w HCl oraz udział ziaren  $\text{CaCO}_3 > 125 \mu\text{m}$  określano w oparciu o wyniki oznaczeń zawartości  $\text{CO}_2$  uzyskane metodą analizy TG/DTA. Otrzymane wyniki podano w tabeli 7, zaś na rycinie 1, jako przykład, przedstawiono krzywe TG i DTA zarejestrowane podczas badań zestawów surowcowych 2A i 2B, zawierających kamień wapienny zmielony w młynku laboratoryjnym w czasie jednej minuty.

Tabela 7

Wyniki oznaczeń udziału ziaren kwarcu  $> 45 \mu\text{m}$ , zawartości ziaren  $\text{CaCO}_3 > 125 \mu\text{m}$  oraz pozostałości nierozpuszczalnej w HCl

Oznaczany składnik	Zawartość [% m/m]				
	2A	2B	2C	2D	2E
Ziarna kwarcu $> 45 \mu\text{m}$	3,91	3,13	3,86	4,05	3,82
Ziarna $\text{CaCO}_3 > 125 \mu\text{m}$	9,28	9,81	6,02	1,15	1,11
$A_q$ – pozostałość nierozpuszczalna w HCl pomniejszona o zawartość kwarcu o uziarnieniu $> 45 \mu\text{m}$	2,89	2,72	2,79	2,91	2,63



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Krzywe TG (niebieska) i DTA (czerwona) pozostałości na sicie # 125  $\mu\text{m}$  namiarów surowcowych 2A i 2B zawierających kamień wapienny mielony w młynku laboratoryjnym przez jedną minutę

W oparciu o wyniki badań podane w tabelach 3–7 obliczono wskaźniki zdolności do klinkieryzacji namiarów surowcowych serii 1 i 2. Wartości wskaźników zestawiono w tabeli 8.

T a b e l a 8

*Wskaźniki zdolności do klinkieryzacji badanych namiarów surowcowych*

Rodzaj wskaźnika zdolności do klinkieryzacji namiaru surowcowego	Wartość wskaźnika						
	1A	1B	2A	2B	2C	2D	2E
BI <sub>1</sub> (wg H. Kühla i H. Lorenza)	2,8	2,9	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6
BF <sub>1</sub> (wg K.E. Peraya)	114	115	112	112	111	113	113
Wskaźnik Fundala	–	–	8,9	8,4	6,8	4,0	4,9
Wskaźnik Lafarge K 1450	59,4	54,9	49,7	51,6	53,9	39,3	49,0

## 4. Podsumowanie

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie oceny zdolności do klinkieryzacji (spiekalności) czteroskładnikowego niamiaru surowcowego (homogeniczna mieszanina zmielonego wapienia, żuźla stalowniczego, wapiennego popiołu lotnego i piasku kwarcowego) do wypalania klinkieru portlandzkiego w warunkach, w których 50 i 85 % niezbędnej energii cieplnej uzyskiwane było w wyniku spalania stałych paliw wtórnych SPW o średniej wartości opałowej 19 054 kJ/kg suchej masy. Paliwo stanowiła mieszanina SPW i węgla kamiennego. W badaniach założono, że absorpcja popiołu z paliwa będzie niezmienna i wyniesie 3% masy wypalonego materiału. Badaniom poddano próbki przygotowane z mieszaniny niamiaru surowcowego pobranego z cementowni i popiołu z paliwa (próbki 1A i 1B) oraz mieszaniny niamiaru surowcowego i popiołu przygotowane w warunkach laboratoryjnych (próbki 2A, 2B, 2C, 2D i 2E), różniące się składem ziarnowym poszczególnych składników (tab. 5). Do oceny zdolności do klinkieryzacji wykorzystano wskaźniki opracowane przez: Kühla i Lorenza BI<sub>1</sub> [1], Peraya – BF<sub>1</sub> [3] oraz wskaźnik Lafarge K 1450 [9], a w przypadku próbek serii 2, również wskaźnik Fundala [8].

Znaczące różnice składu fazowego i właściwości analizowanych mieszanin i „standardowych” namiarów surowcowych składających się z wapieni i minerałów ilastych, których badania legły u podstaw opracowania wymienionych wyżej wskaźników zdolności do klinkieryzacji, wymagają dużej ostrożności w interpretacji analizowanych wyników. Jest oczywiste, że badane namiary surowcowe będą spiekały się znacznie gorzej niż np. mieszaniny marglu i wapienia. Problemem jest odpowiedź na pytania, czy operując wymienionymi wyżej wskaźnikami, można w sposób wiarygodny oszacować różnice spiekalności pomiędzy poszczególnymi próbkami, oraz który z omawianych wskaźników zdolności do klinkieryzacji należy uznać za najbardziej przydatny w ocenie spiekalności badanych namiarów surowcowych.

Pierwsze dwa z wymienionych w tabeli 8 wskaźników ( $BI_1$  i  $BF_1$ ) zmieniają się nieznacznie w zależności od warunków mielenia surowców, potwierdzając niezbyt dużą zdolność do klinkieryzacji badanych namiarów surowcowych. Nie wykazują również istotnych różnic spiekalności pomiędzy próbkami 1A i 1B (próbki różnią się składem zaabsorbowanego popiołu). W przypadku wskaźnika  $BI_1$  różnica ta wynosi 0,04, co stanowi ok. 1,4% bezwzględnej wartości wskaźnika, zaś w przypadku  $BF_1$  odpowiednio 1, co odpowiada ok. 0,9% wartości wskaźnika. Wskaźnik  $BI_1$  dla wszystkich badanych próbek zawiera się w przedziale 2,5–2,9 (zakres sugerowany przez Kühla i Lorenza, to 2,6–4,5), zaś wskaźnik  $BF_1$  nieznacznie przekracza zalecaną wartość graniczną (105–110) i waha się w granicach 111–115.

Wskaźnik Fundala określający zawartość  $CaO_w$  w namiarze surowcowym wypalonym przez 30 minut w temperaturze 1400°C na tyle różni się od wyników oznaczeń zawartości niezwiązanego tlenku wapnia w spiekany materiał dokonanych metodą ekstrakcyjną (tab. 6), że jest on bezużyteczny w ocenie spiekalności namiarów surowcowych zawierających znaczne ilości innych składników niż wapień i margiel. Na podobny problem w przypadku namiarów surowcowych zawierających duże ilości piasku kwarcowego zwrócili uwagę również Garbacik, Pałka i Szelaż [11].

Za najbardziej przydatny miernik zdolności do klinkieryzacji namiaru surowcowego zawierającego trudno spiekające się składniki (piasek kwarcowy, żużel stalowniczy) należy uznać wskaźnik Lafarge K 1450, który w sposób zgodny z wiedzą o przebiegu spiekania w układach wielofazowych [12] kwantyfikuje mieszanie surowcowe opisane w tabeli 5.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zwiększenie udziału ekwiwalentu ciepła uzyskiwanego z paliw alternatywnych współspalanych z węglem z 50 do 85% spowoduje zmianę składu absorbowanego popiołu, na tyle jednak małą, iż zdolność do klinkieryzacji badanego namiaru surowcowego (próbki 1A i 1B) nie obniży się w sposób znaczący, a wskaźniki Lafarge K 1450, wynoszące odpowiednio 59,4 i 54,9 pozwolą w obydwu przypadkach określić jego zdolność do klinkieryzacji jako umiarkowaną (tab. 2).

Rozważania wynikające z porównania wskaźników Lafarge K 1450 namiarów surowcowych składających się z surowców o różnym uziarnieniu (tab. 5 i 8) prowadzą do wniosku, że ich zdolność do klinkieryzacji jest uzależniona głównie od rozdrobnieniem żużla stalowniczego i piasku kwarcowego. Zdolność do klinkieryzacji wszystkich analizowanych namiarów surowcowych, poza namiarem 2D o „słabej” zdolności do klinkieryzacji, należy określić jako umiarkowaną (tab. 5 i 2)\*.

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

## Literatura

- [1] K ü h l H., L o r e n z H., *Die Kalkbindung durch die Bestandteile des Tones bei fortschreitender Erhitzung von Zementmehl*, „Zement” 1929, Nr. 18, s. 604–611.
- [2] B a n e r j e a H.N., *Technology of Portland Cement and Blended Cements*, Wheeler Publ., Allahabad 1980.
- [3] P e r a y K.E., *The rotary cement kiln*, Chemical Publishing Co. Inc., New York 1972.
- [4] L u d w i g U., R ü c k e n s t e i n e r G., *Über die brennbarkeit von Zementrohmehlen*, „Cement and Concrete Research” 1974, Vol. 4, No. 2, s. 239–246.
- [5] C h a t t e r j e e T.K., *Burnability and clinkerization of cement raw mixes*, [w:] *Cement and concrete science and technology*, ed. S.N. Ghosh, Vol. 1, Part 1, Akademia Books International, New Delhi 1991, s. 10–56.
- [6] D a h l L.A., *Estimation of phase composition of cement*, „Rock Products” 1938, No. 1, s. 68–70, 1938, No. 2, s. 46–49, 1939, No. 4, s. 50–53.
- [7] B l a i s e R., M u s i k a s N., T i e d r e z H., *Nouvelle méthode détermination cinétique de l’aptitude à la cuisson d’un cru de cimenterie*, „Revue des Matériaux de Construction” 1971, No. 674/675, s. 287–295.
- [8] F u n d a l E., *The burnability of cement raw mixes*, „Word Cement Technology” 1979, No. 7/8, s. 195–204.
- [9] K a l a r u s D., *Badania zdolności do klinkieryzacji zestawów surowcowych*. Raport ICiMB, Kraków 2016.
- [10] *Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania*, red. W. Nocuń-Wczelik, wyd. 2 popr. i uzup., Redakcja Wydawnictw AGH, Kraków 2015.
- [11] G a r b a c i k A., P a ł k a E., S z e ł a g H., *Zdolność do klinkieryzacji mieszanin surowcowych z dużym udziałem piasku*, „Cement, Wapno, Beton” 2007, nr 2, s. 93–103.
- [12] H e n c h L.L., G o u l d R.W., *Characterization of ceramics*, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

OLGA KACAŁA  
MAREK GAWLICKI  
EWA GŁODEK-BUCYK

ASSESSMENT OF SINTERABILITY OF RAW MATERIAL  
FOR THE PORTLAND CLINKER PRODUCTION  
WITH CO-INCINERATION OF ALTERNATIVE FUELS

**Keywords:** Portland Clinker, alternative fuels, sinterability, clinkering ability.

This paper presents the assesment of clinkering ability of four-component raw material (limestone, steel slag, lime ash from lignite, quartz sand) for Portland Clinker production. It was found that this assesment could be successfully conducted using the Lafarge K 1450 indicator. Studies have shown

that the increase from 50 to 85% of heat equivalent from solid alternative fuels co-fired with coal does not significantly lower the clinkering ability of analysed material. Sinterability of raw material is dependent only on steel slag and sand particle size. Clinkering ability of raw material is defined in Lafarge K 1450 scale as moderate. Increase of coarse sand and slag grain content lowered the clinkering ability of tested material from moderate to low.