
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 34
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok XI

Warszawa–Opole 2018

ZUZANNA GRAUR*
MAREK GAWLICKI**

Wpływ współspalania stałych paliw wtórnych na skład chemiczny klinkieru portlandzkiego

Słowa kluczowe: paliwa alternatywne, stałe paliwa wtórne, SRF, RDF, klinkier portlandzki.

Stale paliwa wtórne (SPW) są podstawowym rodzajem paliw alternatywnych używanych w przemyśle cementowym. Ich rola nie ogranicza się do dostarczenia określonej ilości energii cieplnej, są one również źródłem składników niepalnych, wywierających znaczący wpływ na pracę instalacji piecowych i przebieg procesów wytwarzania klinkieru portlandzkiego oraz jego skład chemiczny i fazowy. Stale paliwa wtórne zawierają zazwyczaj stosunkowo dużo związków chloru oraz alkalia i metale ciężkie. Część składników niepalnych SPW przechodzi w instalacji piecowej do fazy gazowej, tworząc obiegi zamknięte, zaś składniki nietlote (popiół) reagują z wypalaniem materiałem, zmieniając jego skład i właściwości. W pracy, na przykładzie wybranej instalacji piecowej, omówiono zmiany, jakie mogą nastąpić w składzie chemicznym i fazowym klinkieru portlandzkiego w zależności od stopnia substytucji węgla przez SPW.

1. Wprowadzenie

Substytucja części węgla paliwami alternatywnymi w instalacjach piecowych, w których wytwarzany jest klinkier portlandzki wpływa w sposób istotny zarówno na pracę tych instalacji, przebieg zachodzących procesów, jak i na skład chemiczny oraz fazowy klinkieru portlandzkiego. Skala oddziaływania paliw alternatywnych uzależniona jest od wielu czynników, w tym od rodzaju spalanych paliw, ich ilości, składu chemicznego, wartości opałowej, zawartości i składu popiołu, rozwiązań konstrukcyjnych instalacji oraz sposobu i miejsca wprowadzania paliw do instalacji piecowej. Masa paliw alternatywnych zużywanych

* Mgr inż., Dyckerhoff Polska Sp. z o.o., zuzanna.graur@dyckerhoff.com

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

w przemyśle cementowym stale wzrasta. W szeregu cementowni w Polsce ilość energii cieplnej pozyskiwanej z ich spalania osiągnęła 85% całkowitej ilości energii cieplnej zużywanej w procesach wytwarzania klinkieru portlandzkiego. Jako paliwa alternatywne wykorzystywane są przede wszystkim stałe paliwa wtórne (SPW). Paliwa te stanowiły w 2015 r. 79,4% całkowitej masy paliw alternatywnych zużytych przez przemysł cementowy [1–2].

Stale paliwa wtórne są wytwarzane przez rozdrobnienie do wielkości ≤ 70 mm lub ≤ 40 mm wielu różnego rodzaju odpadów palnych innych niż niebezpieczne. Wartość opałowa SPW waha się najczęściej od 18,5 do 21,5 MJ/kg [3]. Zawartość chloru w SPW mieści się zazwyczaj w granicach 0,1–1,2%, siarki – rzadko przekracza 0,5%. Udział popiołu wynosi 10–25%, zaś wilgotność zazwyczaj ok. 20%. Popioły ze spalania SPW zawierają mniej SiO_2 niż popioły z węgla kamiennego oraz więcej CaO, którego zawartość w popiele z SPW może osiągnąć nawet 40%.

Rola SPW w przemyśle cementowym nie ogranicza się do dostarczania określonej ilości energii cieplnej do instalacji piecowych. Wpływ na proces wytwarzania klinkieru portlandzkiego wywierają również w zróżnicowany sposób niepalne składniki tych paliw.

Różnice składu chemicznego, w tym również różnice zawartości pierwiastków akcesorycznych w namiarach surowcowych wytwarzanych w poszczególnych cementowniach, oraz odmienność rozwiązań konstrukcyjnych instalacji piecowych powodują, że poza ogólnie przyjętymi wymaganiami dotyczącymi paliw alternatywnych (wartość opałowa, ograniczenie w paliwie zawartości związków chloru i rtęci) [4], w wielu zakładach są wprowadzane dodatkowe kryteria oceny przydatności tych paliw. Wymagania stawiane SPW są również zróżnicowane w zależności od miejsca wprowadzania paliw do instalacji piecowej. Stałe paliwa wtórne wprowadzane przez palnik główny pieca obrotowego i współspalane z węglem są często suszone i powinny charakteryzować się wartością opałową zbliżoną do wartości opałowej węgla. Paliwa spalane na wlocie pieca, w komorze wznosu nie są suszone i mogą mieć niższą wartość opałową oraz zawierać większe ilości popiołu [5].

2. Wpływ SPW na procesy tworzenia klinkieru portlandzkiego

Stale paliwa płynne mogą oddziaływać na procesy tworzenia klinkieru portlandzkiego w sposób pośredni lub bezpośredni. Za czynniki wpływające w sposób pośredni należy uznać zmiany uwarunkowań powstawania klinkieru portlandzkiego wynikające z różnic przebiegu procesów spalania węgla i SPW w instalacjach piecowych, a zwłaszcza z odmiennego rozkładu temperatury w piecu, różnej ilości i składu gazów piecowych oraz narastania w instalacji piecowej stężeń składników lotnych, które w różnych formach przeszły do fazy gazowej (np. alkalia

i chlor) i tworzą w instalacji piecowej obiegi zamknięte. Oddziaływania bezpośrednie należy rozumieć jako reakcje chemiczne pomiędzy składnikami wypalanego materiału i składnikami popiołu z SPW oraz wbudowywanie się w struktury faz klinkierowych składników akcesorycznych współtworzących popiół z paliwa.

Wprowadzenie dużych ilości SPW przez główny palnik pieca obrotowego skutkuje bardzo często obniżeniem temperatury płomienia i jego wydłużeniem, powodując przesunięcie strefy spiekania w kierunku „zimnego” końca pieca (wlotu pieca) oraz wzrost temperatury wypalanego materiału i gazów na wlocie do pieca obrotowego, a także w cyklonowych wymiennikach ciepła i na wylocie gazów z instalacji piecowej [3]. Może być też przyczyną tworzenia się w strefie spiekania pieca obrotowego „przestrzeni redukcyjnych”, powodujących zwiększenie w klinkierze portlandzkim zawartości Fe (II) oraz zmniejszenie zawartości Cr (VI). Współspalanie SPW i węgla zwiększa w procesie wytwarzania klinkieru portlandzkiego jednostkowe zużycie ciepła. Wzrost ten jest tym większy, im większy jest stopień substytucji paliw naturalnych i został oceniony następująco [6]:

- przy uzysku z SPW $\leq 40\%$ ciepła całkowitego – do 100 MJ/Mg klinkieru,
- przy uzysku z SPW 40–70% ciepła całkowitego – do 210 MJ/Mg klinkieru,
- przy uzysku z SPW $\geq 70\%$ ciepła całkowitego – do 330 MJ/Mg klinkieru.

Aby zapewnić odpowiednie warunki wypalania klinkieru portlandzkiego, należy tak dobrać proporcje pomiędzy węglem a SPW, aby średnia wartość opałowa paliw wprowadzanych przez główny palnik pieca obrotowego nie była niższa niż 22 MJ/kg [7].

W produktach spalania SPW mogą być obecne substancje niepożądane zarówno z punktu widzenia prowadzenia procesu wytwarzania klinkieru portlandzkiego, jak i kształtowania właściwości użytkowych cementów produkowanych z udziałem tego klinkieru. Stałe paliwa wtórne mogą zawierać stosunkowo duże ilości związków chloru i alkaliów, a także metale ciężkie. Część z tych składników przechodzi w instalacji piecowej do fazy gazowej. Tworzące się w wyniku powtarzających się cykli sublimacji i desublimacji oraz parowania i kondensacji obiegi zamknięte substancji lotnych powodują, że stężenia tych substancji w fazie gazowej i w produktach ich reakcji z wymurówką ogniotrwałą instalacji piecowych mogą wielokrotnie przekroczyć zawartość tych substancji w materiałach wyjściowych. Utrudnia to sterowanie pracą instalacji piecowych i może być przyczyną powstawania narostów w cyklonowych wymiennikach ciepła i na wlocie do pieca obrotowego oraz tworzenie się dużych brył i pierścieni we wnętrzu pieca obrotowego [5]???. Powszechnie stosowaną metodą przeciwdziałania takim utrudnieniom jest wyprowadzanie z instalacji piecowej części gazów odlotowych z pominięciem cyklonowych wymienników ciepła (bypass). Bocznikowanie gazów odlotowych w sposób znaczący zmniejsza w gazach piecowych zawartość substancji niepożądanych, zwłaszcza Cl⁻. Wyprowadzając poprzez bypass 5%

gazów odlotowych, można ograniczyć zawartość związków chloru w instalacji piecowej nawet o ok. 90%, podczas gdy zawartość alkaliów i związków siarki obniży się wtedy o ok. 15%. Konsekwencją bocznikowania gazów odlotowych są jednak straty ciepłne wynoszące od 6 do 12 MJ/Mg klinkieru portlandzkiego [7] oraz pojawienie się odpadu – CBPD (*cement bypass dust*), którego zagospodarowanie może sprawiać trudności, zwłaszcza w okresach, gdy w cementowni maleje ilość wytwarzanego cementu, a nie towarzyszy temu ograniczenie produkcji klinkieru portlandzkiego.

3. Wpływ popiołu z SPW na skład chemiczny klinkieru portlandzkiego

Wpływ popiołu z SPW na skład chemiczny i fazowy klinkieru portlandzkiego należy zakwalifikować do oddziaływań bezpośrednich, których skala jest determinowana składem chemicznym omawianego popiołu i ilością SPW spalanych w instalacjach piecowych. Reakcje popiołu z SPW z zamiarem surowcowym przemieszczającym się w instalacji piecowej i sukcesywnie przekształcającym się w klinkier portlandzki zapoczątkowywane są w miejscach, gdzie spalane są SPW, to znaczy w prekalcyntorze oraz w „gorącym końcu pieca”, gdzie SPW są wprowadzane wraz z paliwem węglowym poprzez główny palnik pieca. W pierwszym przypadku popiół z SPW, kontaktując się z mieszaniną surowcową, wchodzi początkowo w reakcje z fazami stałymi (dominującym procesem zachodzącym w prekalcyntorze jest dekarbonatyzacja węgla wapnia). Spalanie SPW wprowadzanych poprzez główny palnik pieca skutkuje natychmiastowym kontaktem popiołu z materiałem zawierającym ok. 20–25% fazy ciekłej i następuje w najwyższej temperaturze panującej w piecu obrotowym (temperatura wypalanego materiału wynosi ok. 1450°C, zaś temperatura gazów – ok. 2000°C). Różnice w mechanizmach reakcji popiołu ze składnikami wypalanego materiału w zależności od miejsca wprowadzenia SPW są oczywiste, nie zmienia to jednak faktu, że popiół z SPW staje się substratem w procesie syntezy składników klinkieru portlandzkiego i należy go traktować zarówno jako źródło tlenków głównych (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), jak i nośnik składników akcesorycznych (domieszek i pierwiastków śladowych), które zostaną wprowadzane do klinkieru portlandzkiego [8].

Rozważania nad oceną roli popiołu z SPW w kształtowaniu składu klinkieru portlandzkiego oparto na ocenie wyników badań instalacji piecowej o nominalnej wydajności 4000 Mg klinkieru portlandzkiego na dobę, w której źródłem energii cieplnej były węgiel i SPW spalane w głównym palniku pieca obrotowego oraz SPW spalane w prekalcyntorze. W tabelach 1–2 podano wyniki analiz chemicznych popiołów z węgla (6 próbek) i SPW (9 próbek). Badania wykonano metodą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej na spektrometrze umożliwiającym dokonanie oznaczeń zawartości pierwiastków w zakresie Be-U.

Tabela 1

Skład chemiczny popiołów z węgla spalanego w instalacji piecowej

Składnik	Zawartość składnika w popiele z węgla [% m/m]						
	W1	W2	W3	W4	W5	W6	średnia
Strata prażenia	0,49	0,93	0,35	0,33	1,08	0,70	0,65
CaO	19,47	15,63	15,19	16,48	16,36	17,01	16,69
MgO	3,64	3,24	2,61	2,89	2,77	3,35	3,08
SiO ₂	36,25	38,40	39,63	38,89	38,68	37,42	38,21
Al ₂ O ₃	18,58	21,11	22,67	22,46	21,51	21,26	21,26
Fe ₂ O ₃	9,00	8,26	7,55	7,36	7,56	8,01	7,96
Na ₂ O	0,48	0,54	0,51	0,51	0,54	0,47	0,51
K ₂ O	2,66	2,55	2,70	2,46	2,57	2,57	2,58
P ₂ O ₅	0,40	0,58	0,37	0,40	0,28	0,18	0,37
SO ₃	7,32	6,84	6,49	6,28	6,79	7,06	6,79
TiO ₂	0,90	1,04	1,09	1,12	1,07	1,10	1,05
CuO	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
ZnO	0,09	0,10	0,15	0,08	0,11	0,10	0,10
BaO	0,14	0,16	0,12	0,13	0,11	0,14	0,13
Cl ⁻	0,12	0,09	0,12	0,10	0,10	0,07	0,10

Źródło: Tab. 1-6 – badania własne.

Tabela 2

Skład chemiczny popiołów z SPW spalanych w instalacji piecowej

Składnik	Zawartość poszczególnych składników w popiołach z SPW [% m/m]									
	SPW 1	SPW 2	SPW 3	SPW 4	SPW 5	SPW 6	SPW 7	SPW 8	SPW 9	średnia
Strata prażenia	7,33	10,47	8,39	4,36	10,14	9,06	9,96	8,80	9,20	8,63
CaO	25,74	29,63	25,58	20,97	23,84	26,71	28,12	25,99	22,30	25,43
MgO	1,71	1,89	1,84	1,80	2,07	1,91	2,00	2,11	1,94	1,92
SiO ₂	25,68	25,51	25,22	41,33	21,63	25,40	24,90	27,59	34,20	27,94
Al ₂ O ₃	11,71	9,02	11,10	7,99	11,01	9,68	10,23	11,18	10,64	10,28
Fe ₂ O ₃	3,66	2,93	3,69	3,34	1,92	3,65	3,90	3,62	3,91	3,40
Na ₂ O	3,81	3,75	3,46	4,10	12,17	3,69	3,38	3,97	3,63	4,66
K ₂ O	1,20	1,17	1,25	1,07	0,87	1,44	1,41	1,43	0,97	1,20
P ₂ O ₅	1,39	1,03	1,19	0,93	3,08	1,28	1,21	1,31	0,72	1,42
SO ₃	2,92	2,64	4,03	2,35	3,01	3,92	3,76	3,35	2,14	3,12
TiO ₂	7,07	4,01	6,43	5,83	4,57	5,36	4,67	4,59	4,47	5,22
CuO	0,47	0,58	0,81	0,69	0,19	0,32	0,56	0,34	0,29	0,47
ZnO	0,70	0,61	0,53	0,46	0,39	0,37	0,46	0,55	0,46	0,50
BaO	0,31	0,38	0,30	0,29	0,27	1,00	0,81	0,37	0,29	0,49
Cl ⁻	5,15	5,04	4,60	3,42	4,05	5,15	3,80	3,90	3,94	4,34

cd. tab. 2

Składnik	Zawartość poszczególnych składników w popiołach z SPW [% m/m]									
	SPW 1	SPW 2	SPW 3	SPW 4	SPW 5	SPW 6	SPW 7	SPW 8	SPW 9	średnia
PbO	0,27	0,14	0,20	0,05	0,03	0,10	0,05	0,07	0,10	0,11
Cr ₂ O ₃	0,19	0,58	0,18	0,17	0,20	0,12	0,10	0,09	0,09	0,19
MnO	0,10	0,13	0,14	0,09	0,09	0,13	0,13	0,15	0,13	0,12
SnO ₂	0,04	0,04	0,20	0,10	0,02	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06
Sb ₂ O ₃	0,14	0,08	0,19	0,07	0,06	0,07	0,11	0,06	0,07	0,09

Średnioroczne wskaźniki pracy modelowej instalacji piecowej odniesione do 1 Mg klinkieru portlandzkiego zestawiono w tabeli 3, zaś w tabeli 4 podano obliczone na ich podstawie wskaźniki dotyczące ilości popiołów z SPW, które zostały wprowadzone do klinkieru portlandzkiego w trakcie jego wypalania. W obliczeniach uwzględniono średnią stratę prażenia popiołu z SPW podaną w tabeli 2, pominięto natomiast ubytki masy popiołów z SPW zaabsorbowanych w klinkierze portlandzkim, wynikające z częściowego przejścia do fazy gazowej składników o dużej lotności.

Tabela 3

Średnioroczne wskaźniki pracy instalacji piecowej

Parametr	Jednostka	Roczne okresy pracy instalacji piecowej			
		1	2	3	4
Wydajność dobową instalacji	Mg/doba	3830	3900	3840	3910
Jednostkowe zużycie ciepła	GJ/Mg	3,801	3,945	4,012	4,087
Substytucja węgla przez SPW	% m/m	46,08	58,35	60,51	64,61
Wartość opałowa węgla	GJ/Mg	25,95	25,92	26,23	26,37
Zawartość popiołu w węglu	% m/m	13,73	14,14	14,19	13,70
Wartość opałowa SPW	GJ/Mg	17,23	17,81	18,01	19,11
Zawartość popiołu w SPW	% m/m	13,45	13,88	12,90	14,40

Tabela 4

Średnioroczne wskaźniki absorpcji popiołu z SPW w klinkierze portlandzkim

Obliczony wskaźnik	Jednostka	Roczne okresy pracy instalacji piecowej			
		1	2	3	4
Ilość ciepła wnoszona przez SPW	GJ/Mg	1,752	2,302	2,430	2,641
Jednostkowe zużycie SPW	kg/Mg	123,1	129,3	134,9	138,9
Masa popiołu z SPW wprowadzona do klinkieru portlandzkiego	kg/Mg	16,56	17,95	17,40	20,00
Masa popiołu z SPW wprowadzona do klinkieru portlandzkiego, po uwzględnieniu średniej straty prażenia popiołu z SPW = 8,63%	kg/Mg	15,13	16,40	15,90	18,27
Absorpcja popiołu z SPW w klinkierze portlandzkim	% m/m	1,5	1,6	1,6	1,8

Informacje zawarte w tabelach 2 i 4 pozwalają oszacować, ile poszczególnych tlenków zostanie wprowadzonych do klinkieru portlandzkiego w wyniku spalania SPW. Uwzględniając w obliczeniach straty prażenia popiołów z SPW oraz zakładając, że do fazy gazowej w instalacji piecowej przejdzie całkowita ilość Cl zawartego w SPW i 50% K_2O i Na_2O , masa tlenków głównych, która przejdzie do klinkieru portlandzkiego będzie wynosiła w zależności od stopnia substytucji węgla przez SPW odpowiednio (kg/Mg klinkieru):

- przy substytucji 46,08%: CaO – 4,6; SiO_2 – 5,0; Al_2O_3 – 1,8; Fe_2O_3 – 0,6;
- przy substytucji 64,61%: CaO – 5,7; SiO_2 – 6,1; Al_2O_3 – 2,2; Fe_2O_3 – 0,7.

Do klinkieru wprowadzony zostanie z popiołów również TiO_2 , odpowiednio: 0,9 i 1,1 kg/Mg klinkieru oraz P_2O_5 – w obydwu przypadkach po ok. 0,3 kg/Mg klinkieru. Wraz ze zmianami składu chemicznego klinkieru portlandzkiego nastąpi w instalacji piecowej wzbogacenie w składniki lotne fazy gazowej, do której przeniknie Cl w ilościach wynoszących odpowiednio: 0,7 i 0,9 kg/Mg klinkieru. Spalenie równoważnej energetycznie masy węgla wprowadzi do fazy gazowej Cl jedynie w ilości ok. 0,01 kg/Mg klinkieru.

Chcąc określić zmiany zawartości wymienionych składników w klinkierze portlandzkim, jakie nastąpiły w wyniku substytucji węgla przez SPW, należy podane wyżej wartości pomniejszyć o masę tychże składników wprowadzanych do klinkieru portlandzkiego w wyniku spalania węgla w ilości równoważnej termicznie masie spalonych SPW. Obliczeń dokonano w oparciu o dane zawarte w tabelach 1 i 4 dla średniej wartości opałowej węgla – 26,1 GJ/Mg i średniej zawartości popiołu w węglu – 13,94% m/m. Zmiany masy wybranych tlenków wprowadzanych przez paliwo do klinkieru w wyniku substytucji węgla przez SPW (46,08 i 64,61%) podano w tabeli 5. W tabeli 6 porównano natomiast masę wybranych metali ciężkich wprowadzonych do klinkieru portlandzkiego przez SPW (substytucja węgla przez SPW analogiczna jak poprzednio) do masy tych samych metali zawartych w równoważnej energetycznie masie węgla spalanego w omawianej instalacji piecowej.

Tabela 5

Zmiany masy wybranych tlenków wprowadzanych przez paliwo do klinkieru portlandzkiego w wyniku substytucji węgla przez SPW

Składnik	Zmiana masy składnika w klinkierze w wyniku substytucji węgla przez SPW			
	stopień substytucji 46,08%		stopień substytucji 64,61%	
	kg/Mg	% m/m	kg/Mg	% m/m
CaO	3,0	0,30	3,3	0,33
SiO_2	1,4	0,14	0,7	0,07
Al_2O_3	-0,2	-0,02	-0,8	-0,08
Fe_2O_3	-0,1	-0,01	-0,4	-0,04
TiO_2	0,8	0,08	1,0	0,10
P_2O_5	0,3	0,03	0,3	0,03

Tabela 6

Porównanie masy tlenków Cu, ZnO i Pb wprowadzonych do klinkieru portlandzkiego przez SPW oraz równoważną im energetycznie masę węgla

Składnik	Masa składników wprowadzonych do klinkieru portlandzkiego przez SPW i równoważną im energetycznie masę węgla [mg/kg]			
	stopień substytucji 46,08%		stopień substytucji 64,61%	
	SPW	węgiel	SPW	węgiel
CuO	84	3	102	4
ZnO	89	9	108	14
BaO	88	12	106	18

4. Podsumowanie

Przetwarzanie termiczne stałych paliw wtórnych w instalacjach piecowych, w których wytwarzany jest klinkier portlandzki, ma charakter działań określanych jako *co-processing*, a rola SPW nie ogranicza się jedynie do dostarczania określonej ilości energii cieplnej do instalacji piecowych. Wpływ na proces wytwarzania klinkieru portlandzkiego wywierają również niepalne składniki SPW, wśród których można wyróżnić:

- nielotne w warunkach wypalania klinkieru portlandzkiego składniki nieorganiczne tworzące popiół reagujący z materiałami, z którymi pozostaje w kontakcie w piecu obrotowym, wpływające na skład chemiczny i fazowy tworzącego się klinkieru portlandzkiego oraz trwałość i warunki pracy wymurówki ogniotrwałej;
- składniki paliwa, które w całości lub części ulegając przekształceniu termicznemu tworzą lotne związki lub przechodzą do fazy gazowej w formie pierwotnej i wpływają na pracę instalacji piecowych oraz zwiększają zawartość substancji szkodliwych w gazach odlotowych;
- wilgoć – wodę obecną w SPW, obniżającą jego wartość opałową i zmieniającą warunki procesu spalania paliwa.

W pracy omówiono pierwszą wyróżnioną wyżej grupę niepalnych składników paliwa, wykorzystując głównie dane dotyczące 1 i 4 okresu pracy instalacji piecowej (tab. 3). Porównanie wyników badań składu chemicznego popiołów z węgla i popiołów z SPW spalanych w analizowanej instalacji piecowej wykazuje znaczące różnice pomiędzy obydwoimi rodzajami popiołów. Dotyczy to zarówno zawartości tlenków, które określone są w chemii cementu jako składniki główne: CaO, SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃, jak i tlenków akcesorycznych (domieszki i ślady). Analizując różnice w ilościach tlenków głównych wprowadzanych przez obydwa rodzaje popiołów do wypalanego materiału, a finalnie do klinkieru portlandzkiego, należy zwrócić uwagę przede wszystkim na CaO. Różnice odnoszące się do pozostałych trzech tlenków głównych są stosunkowo małe (tab. 5). Stałe

paliwa wtórne, zapewniając 46,08 i 64,61% całkowitej energii cieplnej zużywanej w instalacji, wprowadzają do klinkieru odpowiednio 4,6 i 5,7 kg CaO/Mg klinkieru portlandzkiego, to znaczy o 3,0 i 3,3 kg CaO/Mg klinkieru portlandzkiego więcej niż wprowadza go równoważna im energetycznie masa spalane go węgla. Odpowiada to wzrostowi zawartości CaO w klinkierze portlandzkim o 0,30 i 0,33%. Przyjmując, iż o takie zawartości można obniżyć udziały CaO w namiarze surowcowym, nastąpi zmniejszenie emisji CO₂ z instalacji piecowej. W pierwszym okresie pracy (wydajność instalacji – 3830 Mg klinkieru/dobę) wynosić ono będzie 9,03 Mg CO₂/dobę, zaś w 4 okresie (wydajność instalacji – 3910 Mg klinkieru/dobę) – 10,14 Mg CO₂/dobę. Roczne obniżenia emisji CO₂ będą wynosiły odpowiednio: rok 1, 12 541 godzin pracy pieców – ok. 4700 Mg CO₂; rok 4, 13 802 godzin pracy pieców – ok. 5800 Mg CO₂.

Popioły z SPW zawierają znacznie więcej TiO₂ i P₂O₅ niż popioły z węgla. Niemal całą zawartość tych tlenków wprowadzoną do klinkieru portlandzkiego przez popioły z paliw należy przypisać popiołom z SPW. Podobnie kształtuje się zawartość metali ciężkich w popiołach z obydwu rodzaju paliw, a tym samym w klinkierze portlandzkim wytwarzanym w instalacjach piecowych, w których spalane są duże ilości SPW (tab. 6). Zawartości metali ciężkich w popiołach z SPW są większe niż w popiołach z węgla, który był użyty w analizowanej instalacji piecowej, nie przekraczają jednak 2000 mg/kg, która to wartość uważana jest dość powszechnie za maksymalną wartość dopuszczalną.

Literatura

- [1] „Przemysł Cementowy w Liczbach” 2018, Stowarzyszenia Producentów Cementu.
- [2] Ś r o d a B., *Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym – aktualne wyzwania*, https://ekocykl.org/wp-content/uploads/2018/06/8_Bożena_Środa.pdf (20.09.2018).
- [3] K a l i n o w s k i W., J a n e c k a L., *Zakłócenia procesu wypalania klinkieru przy zwiększonym udziale paliw alternatywnych*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2013, nr 15, s. 30–44.
- [4] PN-EN 15359:2012 – Stałe paliwa wtórne – Wymagania techniczne i klasy.
- [5] R a h m a n A., R a s u l M.G., K h a n M.M.K., S h a r m a S., *Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process*, „Fuel” 2015, Vol. 145, s. 84–89.
- [6] L e c h t e n b e r g D., D i l l e r H., *Alternative fuels and raw materials handbook for the cement and lime industry*, Vol. 1, Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2012, s. 239–256.
- [7] K l e i n H., K o e n i g V., *Model calculations of the fuel energy requirement for the clinker burning process*, „Cement International” 2006, Vol. 4, No. 3, s. 44–50.
- [8] G ł o d e k – B u c y k E., K a l i n o w s k i W., *Paliwa z odpadów wyzwaniem środowiskowym dla technologii wypalania klinkieru*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2014, nr 18, s. 188–197.
- [9] K a l a r u s D., *Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie pierwiastków śladowych*, AGH, Kraków 2007, praca doktorska.

ZUZANNA GRAUR
MAREK GAWLICKI

THE EFFECT OF RECOVERED FUELS ON CHEMICAL COMPOSITION
OF PORTLAND CEMENT CLINKER

Keywords: alternative fuels, solid recovered fuels – SRF, RDF, Portland cement clinker.

Solid recovered fuel SRF are the basic type of alternative fuels commonly used in cement industry. Their role is not only limited to providing a certain amount of thermal energy, but they are also a source of non-flammable components having significant impact on the operation of kiln installations as well as process of Portland cement clinker production and chemical and phase composition of the burned clinker. SRFs usually contain substantial amount of chlorine compounds as well as alkali and heavy metals. Some of the non-flammable components of SFRs transform in kiln installation to the gas phase, creating closed cycles. Non-volatile constituents (ash) of SFRs react with burnt material, changing its composition and properties. This work discusses the changes that may occur in the chemical and phase composition of Portland cement clinker depending on the degree of carbon substitution by SRF on the example of a model kiln furnace installation.