

Karakterizacija surovin za žganje cementnega klinkerja

Characterization of Raw Materials for Cement Clinker Burning

U. Umek¹, Gradbeni inštitut ZRMK, Ljubljana
B. Mirtič, Oddelek za geologijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Cementni klinker izdelujemo iz mineralnih surovin z ustrezno kemično in mineralno sestavo. Najpogosteje se uporablja lapor, ki mu po potrebi dodajamo še apnenec kot nosilec karbonatne komponente, kremen, flišne kamnine ali kakšno drugo, s silikati bogato, surovino kot nosilce SiO_2 , boksit kot vir Al_2O_3 in piritne ogorke kot vir Fe_2O_3 . Surovina lahko vsebuje minerale, ki vnašajo v surovinsko mešanico žveplo, n.pr. pirit. Le-to lahko povzroča nezaželeno oddajanje SO_3 v ozračje. Emisijo SO_3 preprečimo, če surovinska mešanica vsebuje ekvivalentno količino alkalijskih oksidov, ki se z SO_3 vežejo v alkalijske sulfate in skupaj s klinkerjem v trdni obliki zapustijo peč. V posameznih komponentah surovinske mešanice je bilo s kemično analizo ugotovljeno 1,21 do 2,47 mas.% SO_3 . Preiskava vseh surovinskih komponent z rtg - difrakcijo ni dala nedvoumnega dokaza o piritu kot nosilcu žvepla, ker je bila njegova vsebnost pod mejo določljivosti. Meritve s simultanim termičnim analizatorjem so v preiskanih vzorcih pokazale na krivulji DTA eksotermni odklon, značilen za oksidacijo pirita pri temperaturi 440°-455°C, ter ustrezno izgubo mase, ki spremlja to reakcijo. Iz izgube mase smo sklepali na količino SO_2 in iz nje izračunano vsebnost pirita. V preiskovanih surovinskih komponentah je bilo 0,5 do 1,4 mas.% pirita.

Ključne besede: mineralne surovine, cementni klinker, emisija SO_3

Cement clinker is made from raw material with suitable chemical and mineralogical composition. Marl, with addition of limestone as the source of lime; quartz, flysch rock or other raw material rich with silicates as the source of silica; bauxite as the source of alumina and pyrite roasts as the source of iron oxide are the most common used raw materials. Raw material may contain minerals which introduce sulphur into the raw mixture, as pyrite. Sulphur may cause the emission of SO_3 into the environment. The equivalent amount of alkali oxides in the raw mixture avoids the emission of SO_3 . Alkali oxides with SO_3 form alkali sulphates. Solid alkali sulphates leave the kiln together with clinker. With chemical analysis, 1.21-2.47 mass.% of SO_3 was determined in particular components of raw mixture. Investigation of the raw components with the x-ray diffraction could not uncontestedly prove the presence of pyrite, because the pyrite amount was under the detection limit. STA measurements of the investigated samples demonstrated an exothermic reaction characteristic for the oxidation of pyrite at the temperatures from 440°C to 455°C and the corresponding weight loss as well. According to the weight loss the amount of SO_2 was calculated and subsequently the amount of pyrite. The investigated raw components contain from 0.5 to 1.4 mass.% of pyrite.

Key words: raw material, cement clinker, emission of SO_3

1 Uvod

Naravne surovine, ki se uporabljajo za žganje cementnega klinkerja, nimajo idealne mineralne in kemične sestave, iz katere bi lahko brez ustreznih dodatkov izdelovali želeno vrsto cementnega klinkerja. Prav tako pogosto vsebujejo nezaželeno minerale, ki v surovino vnašajo snovi, ki škodljivo vplivajo na proces žganja ali pa povzročajo emisijo posameznih škodljivih snovi v okolje. Ena takih snovi je SO_3 . Surovina vsebuje žveplo predvsem v obliki sulfidov (pirit) in sulfatov. V cementno peč vnaša žveplo v največji meri gorivo n.pr. premog in mazut. Med žganjem žveplo v vsakem primeru preide v SO_3 , ki z dimnimi plini zapusti peč in onesnažuje okolje. Da bi preprečili njegovo emisijo, moramo v cementno peč vnašati čim manjšo količino snovi, nosilcev žvepla, izbrati primerno surovino in uporabiti gorivo, ki ne vsebuje žvepla⁴. Žveplu, ki kljub temu sodeluje v procesu žganja cementnega klinkerja, pa lahko preprečimo emisijo tudi tako, da ustrezno količino alkalijskih oksidov (K_2O in Na_2O), ki se v procesu

žganja vežejo z žveplom v alkalijske sulfate, dodamo k surovini, če je le-ta ne vsebuje v zadostni meri. Alkalijski sulfati se nato vključujejo v klinker ali pa se izločajo v posameznih delih peči, kjer pa lahko negativno vplivajo na trajanje ognjeodpornih gradiv v peči⁵.

Z instrumentalnimi metodami, kot so rtg - difrakcija, kemična analiza in termična analiza, smo poskušali dokazati v posameznih komponentah surovine minerale, nosilce žvepla, in določiti njihove količine.

2 Teoretični del

Med žganjem ustrezne surovinske mešanice za izdelavo cementnega klinkerja poteče vrsta reakcij in pomembnejše so navedene v **tabeli 1**.

Razpad mineralov, ki vsebujejo žveplo v znatni količini

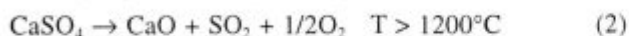
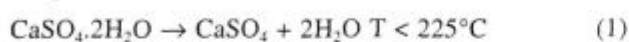
Minerali z žveplom, ki jih najdemo v surovinah za žganje cementnega klinkerja, so najpogosteje sulfati (n.pr. sadra) in sulfidi (pirit). Med njihovim žganjem poteče dehidracija, disociacija, oksidacija po reakcijah (1), (2) in (3).

¹ Urban UMEK, dipl.inž.geol.
Gradbeni inštitut ZRMK
Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

Tabela 1: Reakcije razpada mineralov v surovini, ki potečejo med njenim ogrevanjem^{2,6}
Table 1: Some of the more important reactions which occur during the burning^{2,6}

Mineral, <i>mineral</i>	Reakcija, <i>reaction</i>	Produkt reakcije, <i>reaction product</i>
kalcit, <i>calcite</i>	disociacija, <i>dissociation</i>	CaO, CO ₂
glineni minerali, <i>clay minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	
	razpad strukture, <i>structure decomposition</i>	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, H ₂ O
kremen, <i>quartz</i>	premene modifikacije, <i>modification changes</i>	SiO ₂
aluminijevi minerali, <i>Al minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	Al ₂ O ₃ , H ₂ O
železovi minerali, <i>Fe minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	Fe ₂ O ₃ , FeO, H ₂ O, SO ₃
	disociacija, <i>dissociation</i>	
	oksidacija, <i>oxidation</i>	

Razpad sadre⁷



Razpad pirit³



Zaradi izparevanja plinaste faze H₂O in SO₃ jih spremlja izguba mase. Tam, kjer nastopi še oksidacija, zaznamo povečanje mase.

Mineralno sestavo surovine določamo tudi z rtg - difrakcijo. Ker je navadno v surovini majhna količina mineralov, ki vsebujejo žveplo, je njihovo določanje prapšljivo.

3 Eksperimentalno delo

Uporabljene so bile surovinske komponente, ki se v redni proizvodnji izdelave cementnega klinkerja mešajo med sabo v ustreznem masnem razmerju. Te surovine so:

- litotamnijski apnenec -LA,
- visoki lapor z visoko vsebnostjo CaCO₃ -VL - 2,
- prehod med visokim in nizkim laporjem -VL-NL-1,
- prehod med visokim in nizkim laporjem -VL-NL-2,
- nizki lapor z nizko vsebnostjo CaCO₃ -NL-1,NL-2, NL-3,NL-5,NL-7.

Kemična sestava surovin je bila ugotovljena s kemično analizo, ki jo uporabljajo na podlagi internih predpisov o določanju kemične sestave surovine, primerne za izdelavo cementnega klinkerja.

Mineralna sestava je bila ugotovljena z rentgensko difrakcijo na difraktometru znamke Philips pri napetosti 40 kV in toku 20 mA, z bakrovo cevjo z žarkovjem K α . Uporabljena sta bila Ni filter in grafitni monokromator. Hitrost snemanja (goniometra) je bila 1°/min pri časovni konstanti 4. Glede na jakost uklonov v posameznem vzorcu smo difraktogramne snemali pri različnih občutljivostih proporcionalnega števca: 1.10³, 2.10³, 4.10³, 4.10² cps. Snemano je bilo v kotnem območju 5° < 2 θ < 70°. Mineralno sestavo smo določali po JCPDS¹.

S termično diferencialno analizo - DTA in termično gravimetrijo - TG smo ugotovili reakcije, ki so potekle med ogrevanjem vzorcev. Snemanje je potekalo na simultanjem termičnem analizatorju STA Mettler s termočleni Pt, Rh-Pt v zračni atmosferi. Hitrost ogre-

vanja je bila 10°C/min in merilna območja: za T od 0 do 10 mV, za DTA od 0 do 100 μ V, za TG od 0 do 1000 mg, za DTG od 0 do 25 mg/min.

4 Rezultati preiskav in diskusija

Rezultati kemične analize so podani v tabeli 2.

Tabela 2: Kemična sestava vzorcev litotamnijskega apnenca in laporjev v mas. %

Table 2: Chemical composition of lithothamnium limestone and marls in mass. %

	Oznaka vzorca							
	LA-1	VL-2	VL-NL-1	VL-NL-2	NL-1	NL-3	NL-5	NL-7
CaCO ₃	98,3	73,8	63,5	65,3	65,3	66,3	63,8	63,0
CaO	54,8	41,3	34,3	35,3	35,6	34,4	35,3	33,0
SiO ₂	0,7	15,7	23,2	21,1	22,2	21,3	24,4	23,6
Al ₂ O ₃	0,8	3,6	5,9	5,6	5,5	4,8	5,2	5,8
Fe ₂ O ₃	1,0	1,3	1,8	1,3	2,3	1,9	2,1	2,0
MgO	0,4	1,4	2,4	2,1	1,9	2,9	1,4	2,2
SO ₃	-	1,6	1,9	1,7	1,3	2,5	1,2	2,1
ž.i.	L.O.I.	42,9	34,1	30,2	32,5	30,4	31,5	29,7

Žveplo vsebujejo vsi vzorci laporjev. Litotamnijski apnenec je zelo čist in ne vsebuje mineralov z žveplom.

Z rtg - difrakcijo je bil v litotamnijskem apnencu dokazan samo kalcit. Vzorce laporja sestavljajo kalcit, muskovit/illit, kaolinit, kremen, dolomit, glinenci?, montmorillonit, klorit, hematit in pirit. Njihove količine ustrezajo kemični sestavi posameznega vzorca.

Pirit smo dokazovali s tremi značilnimi ukloni, ki imajo največjo jakost in je možnost njihovega določanja največja. Njihove vrednosti so podane v tabeli 3.

Tabela 3: Kot 2 θ in jakost - I treh značilnih piritovih uklonov, ukloni mineralov, ki se prekrivajo z uporabljenimi piritovimi ukloni po JCPDS, ter merjene vrednosti 2 θ uklonov

Table 3: Intensities - I and 2 θ angle of three characteristic peaks of pyrite mineral; peaks of minerals which coincide with the used pyrite peaks after JCPDS and 2 θ angle of the measured peaks

Ukloni po JCPDS, Used peaks after JPDS					
pyrite	kalcit	glinenci	hematit	Merjeno.	
	calcite	feldspars	hematite	Measured	
2 θ ,°	I	2 θ ,°	I	2 θ ,°	I
56,28	100	56,56	4		56,6
37,07	65		37,2	10	37,2
33,04	85			33,14	100
					33,1

Z nobenim od uporabljenih uklonov ne moremo z gotovostjo dokazati, da v preiskanih vzorcih laporja nastopa pirit. Kalcita je v preiskovanih vzorcih toliko, da se uklon pri 56,28° prekriva z uklonom kalcita pri 56,56°. Podobno stanje je z uklonom pri 37,2°, kljub temu da v obeh primerih ukloni pirit in kalcita oz. glinencev ne sovpadajo popolnoma. Popolno sovpadanje hematita in pirit pa imamo v primeru uklona pri 33,1°. Zato kljub majhnim vsebnostim pirit in predvidoma tudi hematita ne moremo z gotovostjo tega uklona pripisati enemu ali drugemu.

Kalijev oksid lahko vnašata v preiskovane vzorce minerala muskovit in illit, ki ju vsebujejo vsi vzorci laporja. Glinenci, ki vnašajo kalijev in natrijev oksid, so zagotovo dokazani samo v vzorcih VL-NL-1, NL-1 in NL-7.

Preiskave s termičnim analizatorjem

Pri ogrevanju vzorcev surovinskih komponent do 1000°C opazimo na krivulji DTA značilne endotermne in eksotermne reakcije (tabela 4).

Tabela 4: Temperature reakcij v preiskovanih vzorcih v °C

Table 4: Temperatures of reactions which occur in investigated samples in °C

	1	2	3	4	5	6	7	8
LA-1	85	-	-	-	-	-	-	938
VL-2	105	-	325	450	500-650	570	762	965
VL-NL-2	122	-	308	455	-	570	758	948
NL-5	120	140	330	440	520-610	568	755	955

Legenda, legend

- 1 - izparevanje vlage, endotermna reakcija
moisture evaporation, endothermic reaction
- 2 - izparevanje fizikalno vezane vode v kaolinitu, endotermna reakcija
evaporation of physically bounded water in the kaolinite, endothermic reaction
- 3 - izogrevanje organskih snovi, eksotermna reakcija
firing of organic matter, exothermic reaction
- 4 - oksidacija pirit, eksotermna reakcija
oxidation of pyrite, exothermic reaction
- 5 - izguba kemično vezane vode v kaolinitu, endotermna reakcija
loss of chemically bounded water in kaolinite, endothermic reaction
- 6 - premena modifikacije kremena, endotermna reakcija
change of modification of quartz, endothermic reaction
- 7 - disociacija MgCO₃ iz dolomita, endotermna reakcija
dissociation of MgCO₃ in dolomite, endothermic reaction
- 8 - disociacija kalcita in CaCO₃ iz dolomita, endotermna reakcija
dissociation of CaCO₃ in dolomite and calcite, endothermic reaction

Nastete reakcije spremlja tudi sprememba mase, ki smo jo zabeležili na krivulji termične gravimetrije (tabela 5).

Iz spremembe mase v temperaturnem območju med 440°C in 450°C smo izračunali vsebnost pirit v preiskovanih vzorcih. Razpad pirit poteka po reakciji (3). Spremembo mase povzroči oksidacija pirit in izhajanje SO₂.

Prva povzroči prirastek mase, druga pa izgubo. Celokupno spremembo zaznamo kot izgubo mase (stolpec 1 v tabeli 6). Pri znani zatehti vzorca (stolpec 2 v tabeli 6) smo izračunali ekvivalentno vsebnost pirit (stolpec 3 v tabeli 6).

Tabela 5: Sprememba mase, značilna za dokazane reakcije v mas.%
Table 5: Weight change characteristic for the reactions from table 4

	1	2	3	4	5	6	7	8
LA-1	0,1	←	0,4	→		← 43,1	→	
VL-2	← 0,9	→	← 0,3	→	0,5		3,9	29,6
VL-NL-2	← 1,3	→	0,7	0,4	0,7		4,5	25,5
NL-5	← 1,3	→	0,4	0,2	0,7		4,8	24,0

Tabela 6: Vsebnost pirit, izračunana z analizo TG

Table 6: Amount of pyrite calculated according to the TG analysis

	1	2	3
	mas.%	mg	mas.%
VL-2	0,3	851,3	0,9
VL-NL-2	0,5	965	1,4
NL-5	0,2	998	0,5

Vsebnost pirit, ugotovljena s termično analizo, je potrdila, da ga resnično ne moremo dokazati z rtg - difrakcijo, ker ga je premalo.

5 Sklep

Preiskovani vzorci laporja vsebujejo žveplo. S termično analizo smo lahko dokazali, da nastopa žveplo v obliki pirit v količinah okrog 1 mas.%. Z rentgensko difrakcijo tako majhnih vsebnosti ne moremo določiti. Dobljena vrednost je po mnenju Mackenzija³ na meji sposobnosti detekcije pirit in se giblje med 0,5 in 1% pirit.

Če bi hoteli žveplo, ki ga vnaša pirit, odstraniti v obliki alkalijskega sulfata, bi morala surovina vsebovati skoraj 3 mas.% K₂O ali ekvivalentno količino Na₂O.

6 Reference

- ¹ Index to the Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Files, Swarthmore, PA, 1986
- ² F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*. Bell and Bain Ltd. Third Edition, 1970, Glasgow
- ³ R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis. Fundamental Aspects*. Academic Press Inc., Vol.1, 1970, London
- ⁴ B. Mirtič, Vpliv goriv na emisijo SO₂ pri žganju cementnega klinkerja. *RMZ*, 39, 1992, 275-85
- ⁵ B. Mirtič, Uporaba sekundarnih surovin in goriv v peči za žganje cementnega klinkerja ter njihov vpliv na emisijo posameznih škodljivih snovi. *Posvetovanje "Onesnaževanje in varstvo okolja"*. Zbornik posvetovanja, 1992, 79-87, Ljubljana
- ⁶ B. Werynski & A. Werynska, Raw Material Effect on Clinker Quality. *7th Intl. Congress on the Chem. of Cem. Book of Abstracts*, 2, 1980, 182-88, Paris
- ⁷ E. Wiberg, *Anorganska kemija*. Šolska knjiga, 1964, Zagreb