

Zdzisław ADAMCZYK*, Barbara BIAŁECKA**

*Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

**Główny Instytut Górnictwa, Katowice

MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI ZAOLEJONEJ ZIEMI OKRZEMKOWEJ W PROCESIE PRODUKCJI CEMENTU

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki z prób utylizacji zaolejonej ziemi okrzemkowej w procesie produkcji cementu. Jako surowce do produkcji cementu stosowane są, w rozważanej cementowni, kamień wapienny, hutniczy żużel granulowany, popioły lotne oraz pyły żelazonośne. Przeprowadzone próby z dodatkiem zaolejonej ziemi okrzemkowej do wsadu surowcowego wykazały, że jakość klinkieru, z którego produkowany był cement, nie uległa zmianie. A zatem, istnieje możliwość utylizacji w procesie produkcji cementu odpadu – zaolejonej ziemi okrzemkowej.

POSSIBILITY OF UTILIZATION OILING DIATOMACEOUS EARTH IN PROCESS OF PRODUCTION OF CEMENT

Summary. The work shows results of attempts of utilization oiling diatomaceous earth in cement production process. As the raw materials used for cement production are: limestone, metallurgic granulated slag, fly ash and iron-bearing dust. The experiment with addition of oiling diatomaceous earth to raw material charge showed that quality of clinker used for cement production not change. Hence there is a possibility of using oiling diatomaceous earth in process of cement production.

1. Wprowadzenie

Ziemia okrzemkowa, jako surowiec, znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki. Wysoka porowatość i duża powierzchnia właściwa ziemi okrzemkowej są wykorzystywane w produkcji materiałów, które znajdują zastosowanie w filtracji i oczyszczaniu, np. napojów, wody, olejów spożywczych i opałów. Ziemia okrzemkowa stosowana jest również jako napelniacz w procesie produkcji farb, papieru i proszków do

czyszczenia, past polerskich oraz do wzmacniania papieru i w wyrobach z gumy syntetycznej, a także jako absorbent w laboratoriach i nośnik dla środków ochrony roślin, materiał termo- i dźwiękoizolacyjny [1, 2]. Surowiec ten po wykorzystaniu stanowić może odpad trudny do utylizacji.

Ziemia okrzemkowa stosowana jest na świecie również w procesach oczyszczania przetworzonych olejów z urządzeń mechanicznych, a skutkiem tego procesu jest m.in. wytworzenie uciążliwego odpadu w postaci zaolejonej ziemi okrzemkowej. Na świecie prowadzone są liczne próby utylizacji zaolejonych odpadów, w tym w procesach termicznej destrukcji [3, 4].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki prób utylizacji zaolejonej ziemi okrzemkowej w procesie produkcji klinkieru wraz z oceną jakości klinkieru jako surowca do produkcji cementu. Badania przeprowadzono w Cementowni Rudniki i dotyczą ziemi okrzemkowej pochodzącej z Rafinerii Jedlicze.

2. Charakterystyka ciągu technologicznego cementowni

Cement, w rozważanej cementowni, produkowany jest metodą suchą i obejmuje następujące fazy: przygotowanie mąki surowcowej, wypalanie klinkieru, przemiał klinkieru na cement, załadunek i ekspedycja cementu.

Klinkier produkowany jest w piecach obrotowych metodą suchą. Do pieca jako wsad podawana jest mąka surowcowa, która wskutek ruchu obrotowego i pochylenia walczaka pieca przesuwa się wzdłuż pieca, zgodnie z jego pochyleniem i podlega procesowi wypalania na klinkier. W związku z licznymi przemianami fizycznymi i reakcjami chemicznymi, zachodzącymi w piecu pod wpływem działania gorących gazów spalinowych wytwarzanych przez palnik na pył węglowy, wydziela się kilka stref spalania:

- strefa suszenia i podgrzewania (temp. do 750°C, następuje wysuszenie mąki i usunięcie wody chemicznie związanej),
- strefa kalcynacji (temp. ok. 950°C, odbywa się rozkład węglanów – CaCO_3 zawartych w mące),
- strefa spiekania i reakcji egzotermicznych (temp. ok. 1450°C tworzą się, z częściowym udziałem fazy ciekłej, minerały klinkierowe),
- strefa chłodzenia (wstępne chłodzenie klinkieru powietrzem z chłodnika, intensywne chłodzenie klinkieru zachodzi w zainstalowanym u wylotu pieca chłodniku rusztowym).

Produkcja cementu odbywa się w młynach rurowo-kulowych wyposażonych dodatkowo w separatory klasyfikujące cement opuszczający młyn na produkt gotowy i nadziarno zawracane do ponownego przemiału. Surowce dozowane są wagami i wspólnym przenośnikiem podawane do młyna. Gotowy cement transportowany jest do zbiorników składowych cementu.

3. Surowce do produkcji klinkieru, rola zaolejonej ziemi krzemkowej

Mieszanka surowcowa zestawiana jest zwykle z 4 składników: rozdrobnionego wapienia (surowiec „wysoki”), hutniczego żużla granulowanego (surowiec „niski”), popiołów lotnych (surowiec korygujący), pyłów żelazonośnych (surowiec korygujący).

Cementownia, w której prowadzono badania, posiada własny kamieniołom, skąd wydobywany jest wapień - podstawowy surowiec do produkcji klinkieru. Pozostałe składniki pozyskiwane są w hutach lub elektrowniach.

Zastosowanie odpadu w procesie produkcji klinkieru nie może: wpływać na jakość produkowanego cementu, powodować ograniczeń technicznych, wpływać na bezpieczeństwo ekologiczne (ponadnormatywna emisja zanieczyszczeń).

Skład chemiczny surowców stosowanych w produkcji cementu jest jednym z podstawowych czynników wytwarzania klinkieru, stąd też utylizacja zaolejonej ziemi krzemkowej w tym procesie może powodować zmiany w chemizmie mąki surowcowej. W tablicy 1 przedstawiono skład chemiczny surowców podawanych do pieców cementowych. Z tego zestawienia wynika, że wapień, obok podstawowego składnika, jakim jest węglan wapnia, zawiera domieszki minerałów ilastych, za czym przemawia obecność SiO_2 i Al_2O_3 , stanowiące łącznie ponad 9%. W żużlu hutniczym granulowanym wysoka zawartość SiO_2 i CaO , jak również Al_2O_3 i MgO wskazują, iż podstawowym ich składnikiem są glinokrzemiany wapnia i magnezu. Natomiast skład chemiczny pyłu żelazonośnego oraz popiołu lotnego są typowe dla tego rodzaju odpadów.

Skład chemiczny odpadu przedstawiony w tablicy 2 z ostatnich lat (1999-2002), z uwagi na wysoki stopień zaolejenia, charakteryzuje wysoki udział strat prażenia, który waha się od ok. 32 do ok. 43 % wag. Zużyte oleje, wchodzące w skład zaolejonej ziemi krzemkowej, zawierają składniki pochodzące z:

- ich uszlachetniania (m.in. P, Ca, Zn, S, B, Mg),
- zużytych maszyn (m.in. Fe, Mo, Cr, V, Ni),
- zanieczyszczeń (glinokrzemiany, Ca, Na, K).

Dominującym składnikiem tego odpadu jest krzemionka, która wraz z Al_2O_3 stanowi ponad 50%, a uwzględniając straty prażenia, głównie związane z obecnością oleju, udział tych dwóch składników w czystej ziemi okrzemkowej wynosi 88 -92 % wag. Obecność znacznej ilości Al_2O_3 w ziemi okrzemkowej przy niewielkim udziale pozostałych składników wskazuje jednoznacznie, że w składzie tego odpadu występują minerały ilaste. Do prób utylizacji tego odpadu została wykorzystana partia o składzie odpowiadającym analizie nr 3.

Tablica 1

Skład chemiczny surowców stosowanych w produkcji cementu oraz zaolejonej ziemi okrzemkowej podlegającej odzyskowi [% wag.]

| Składnik chemiczny | Surowce | | | | Zaolejona ziemia okrzemkowa | | |
|--------------------------------|---------|----------------------------|-----------------|--------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| | Wapień | Żużel hutniczy granulowany | Pył żelazonośny | Popiół lotny | Analiza nr 1 | Analiza nr 2 | Analiza nr 3 |
| SiO ₂ | 6,90 | 38,79 | 7,25 | 52,06 | 53,10 | 42,08 | 43,12 |
| Al ₂ O ₃ | 2,20 | 7,80 | 2,62 | 27,89 | 6,60 | 10,08 | 9,34 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,20 | 1,35 | 70,50 | 7,09 | 2,50 | 1,43 | 2,44 |
| CaO | 48,90 | 44,86 | 7,64 | 4,36 | 0,80 | 0,34 | 0,28 |
| MgO | 0,60 | 5,48 | 2,24 | 3,03 | 1,80 | 1,92 | 1,59 |
| SO ₃ | 0,20 | 0,37 | 0,83 | 0,77 | 2,40 | 0,26 | 0,28 |
| K ₂ O | | | | | | 0,35 | 0,41 |
| Na ₂ O | | | | | | 0,20 | 0,23 |
| Cl | 0,01 | 0,06 | | | 0,02 | | 0,72 |
| Str. praż. | 39,60 | 1,17 | 7,67 | 1,77 | 32,60 | 42,83 | 41,35 |
| Suma | 99,61 | 99,88 | 98,75 | 96,97 | 99,82 | 99,49 | 99,76 |

Składniki zaolejonej ziemi okrzemkowej po przepaleniu w piecu będą stanowić głównie popiół, który wbuduje się w strukturę klinkieru. Tym nie mniej w skład gazów emitowanych do atmosfery mogą wchodzić metale ciężkie, metale alkaliczne, chlorowce, związki siarki.

Utylizacja analizowanego odpadu, ze względu na znaczną zawartość oleju, mogłaby poprawić bilans energetyczny procesu produkcji klinkieru. Ponieważ odpad podawany jest do rozgrzanego pieca o wysokiej temperaturze, wystarczającej do przeprowadzenia procesu, stąd nie spowoduje to zmiany w bilansie zużytego paliwa. W tak prowadzonym procesie wypału klinkieru wykorzystywana jest zatem tylko wartość surowcowa odpadu.

W tablicy 2 zamieszczono średni udział poszczególnych surowców stosowanych do produkcji klinkieru w latach 1999 – 2002 oraz udział surowców używanych podczas wykonywania prób odzysku zaolejonej ziemi okrzemkowej w produkcji. Wykorzystywana ilość zaolejonej ziemi okrzemkowej w zestawie surowców jest niewielka i wynosi zaledwie 1,23% wag., co podyktowane jest w głównej mierze możliwościami dostawy do cementowni

tego odpadu. Można zatem przypuszczać, że właściwości otrzymanego klinkieru w przypadku zastosowania takich ilości nie ulegną zmianie. Należy bowiem uwzględnić jeszcze fakt, iż ok. 40% wag. z całkowitej masy zastosowanej ziemi okrzemkowej ulegnie w piecu wypaleniu, gdyż taką zawartość stanowi przepracowany olej w tym odpadzie. Nie zostaną również przekroczone wielkości dopuszczalnych emisji określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001r. w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych (DzU Nr 87, poz. 957) [5].

Tablica 2

Średni udział poszczególnych surowców stosowanych do produkcji klinkieru w latach 1999 – 2002 oraz udział surowców stosowany podczas wykonywania prób [%]

| Surowiec | Średni udział surowców stosowany do produkcji klinkieru w latach 1999-2002 | Udział surowców stosowany podczas prób z zastosowaniem zaolejonej ziemi okrzemkowej |
|--------------------------------------|--|---|
| Wapień | 68,17 | 72,39 |
| Żużel granulowany | 19,37 | 13,99 |
| Żużel konwertorowy | 0,39 | - |
| Popiół lotny | 0,67 | 0,93 |
| Pył żelazonośy | 1,02 | 0,90 |
| Zaolejony odpad z Rafinerii Jedlicze | - | 1,23 |
| Węgiel | 10,38 | 10,56 |
| Suma | 100,00 | 100,00 |

4. Technologiczne skutki utylizacji zaolejonej ziemi okrzemkowej a jakość klinkieru

Zastosowanie zaolejonej ziemi okrzemkowej w procesie produkcji cementu nie wpłynęło na sposób prowadzenia procesu. Odpad ten był przygotowywany wraz z pozostałymi składnikami i nie wymagał dodatkowej obróbki. Nie uległ również zmianie reżim prowadzenia procesu technologicznego. A zatem, pod względem technicznym taki sposób utylizacji zaolejonej ziemi okrzemkowej jest bezkosztowy.

Podstawowym czynnikiem w przypadku utylizacji odpadu w piecu cementowym jest jakość otrzymanego klinkieru, który musi spełniać określone wymagania.

W tablicy 3 przedstawiono średni skład chemiczny klinkieru produkowanego w latach 1999 – 2002 oraz skład chemiczny klinkieru uzyskanego podczas prób z dodatkiem zaolejonej

ziemi krzemkowej. Dominującymi składnikami klinkieru są CaO oraz SiO₂, które łącznie stanowią zwykle ponad 85 % wag. Pozostałe składniki występują w znacznie mniejszych ilościach. Z tego zestawienia wynika jednoznacznie, że skład chemiczny klinkieru wypalanego z udziałem zaolejonej ziemi krzemkowej jest zbliżony do składu chemicznego klinkieru produkowanego bez tego dodatku. Zwraca jednak uwagę nieco wyższy udział SO₃, K₂O, i Na₂O. Wydaje się jednak, że wzrost zawartości tych składników nie jest spowodowany dodatkiem zaolejonej ziemi krzemkowej i może wynikać z ich podwyższonej koncentracji w innych surowcach.

Jak przedstawiono w tabelicy 2, dodawanie zaolejonej ziemi krzemkowej do produkcji nie wpływa na skład chemiczny produkowanego klinkieru, a tym samym na jego jakość.

Tablica 3
Średnie składy chemiczne klinkierów produkowanych
w Cementowni "Rudniki" SA (w % wag.)

| Składnik chemiczny | Średni skład chemiczny klinkieru z lat 1999-2002 | Klinkier wyprodukowany podczas prób z zaolejonym odpadem z Rafinerii |
|--------------------------------|--|--|
| CaO | 65,10-67,90 | 65,90-67,80 |
| SiO ₂ | 20,90-21,40 | 20,6-21,0 |
| Al ₂ O ₃ | 2,10-5,40 | 5,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,00-3,20 | 3,10-3,20 |
| SO ₃ | 0,55-0,80 | 0,90-1,40 |
| MgO | 2,40-3,10 | 2,40-2,60 |
| K ₂ O | 0,56-0,58 | 0,67-0,70 |
| Na ₂ O | 0,20-0,39 | 0,46 |

5. Wnioski

Przeprowadzone badania nad możliwością utylizacji zaolejonej ziemi krzemkowej pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- zastosowanie analizowanego odpadu w procesie technologicznym produkcji cementu nie spowodowało utrudnień organizacyjnych i technicznych,
- dodatek odpadu nie powodował zmian parametrów procesu,
- dodanie odpadu w ilości 1,23% wag. nie wpłynęło na skład chemiczny produkowanego klinkieru, a tym samym na jego jakość,

- dodatek odpadu w ilości 1,23 %. nie wpływa znacząco na emisję zanieczyszczeń do powietrza.

Wydaje się zatem, że przedstawiony sposób utylizacji zaolejonej ziemi krzemkowej pod względem organizacyjnym, technicznym, technologicznym i ekologicznym jest sposobem uzasadnionym, nie generującym zbędnych kosztów.

LITERATURA

1. Gergely S. Bekassy-Molnar E. Vatai Gy.: The use of multiobjective optimization to improve wine filtration. *Journal of Food Engineering*, Vol. 58, Issue: 4, 2003, pp. 311-316.
2. Tsai W.T. Hsien K.J. Yang J.M.: Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 275, Issue: 2, 2004, pp. 428-433.
3. Aïtcin Pierre-Claude: Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, Issue: 9, 2000, pp. 1349-1359.
4. Tsivilis S. Kakali G.: Cement and concrete research in Greece. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, Issue: 2, 2005, pp. 153-154.
5. Studium ochrony powietrza dla analizowanej Cementowni. Materiały niepublikowane, 2003.

Recenzent: Prof. dr hab. Janusz Janeczek