

ELŻBIETA KOSACKA, KRYSZYNA RAJCZYK

Instytut Przemysłu Wiązających Materiałów Budowlanych, Opole

METODA SPIEKOWO-ROZPADOWA J. GRZYMKI WYTWARZANIA TIENKU GLINU I CEMENTU Z SUROWCÓW KRAJOWYCH

UKD 681.882.22/.23+686.942 J. Grzymek: 553.611+862.613.1+553.551.1 (438)

Nowoczesne, uprzemysłowione budownictwo i szybki jego rozwój, wymaga od przemysłu cementowego zabezpieczenia swoich potrzeb, zarówno pod względem ilości cementu jak i jego asortymentów. Według wielokrotnie przeprowadzanych ocen szacunkowych, wielkość krajowego zapotrzebowania na cement w 1985 r. określa się na 27,5 mln t, co wskazuje że w stosunku do 1970 r. zapotrzebowanie wzrośnie najmniej o 100% (1).

Aby tak ogromne potrzeby mogły być pokryte krajową produkcją cementu, konieczny jest rozwój zdolności produkcyjnych przemysłu cementowego, poprzez budowę nowoczesnych cementowni i modernizację już istniejących. Perspektywiczny program przemysłu cementowego określa zadania i problematykę Instytutu Przemysłu Wiązających Materiałów Budowlanych. Problematyką swoją instytut obejmuje najważniejsze zagadnienia dla rozwoju i unowocześnienia przemysłu cementowego. Tematyka prac badawczych, doświadczalnych i wdrożeniowych, realizowana w czterech oddziałach instytutu (Opole, Kraków, Katowice, Sosnowiec) koncentruje się wokół zagadnień z zakresu konwencjonalnej i kompleksowej automatyzacji procesu produkcji cementu, ochrony środowiska, w głównej mierze odpylania, udoskonalenia istniejącej i opracowania technologii nowych asortymentów cementu, nowych konstrukcji urządzeń, programowania i prognozowania rozwoju branży oraz organizacji, zarządzania i ekonomiki przemysłu. Obok wymienionej problematyki jednym z głównych zadań instytutu są prace badawczo-rozwojowe i związane z technologią skojarzonej produkcji tlenku glinowego i cementu według metody spiekowo-rozpadowej J. Grzymki.

Rozwój krajowej produkcji tlenku i wodorotlenku glinowego — surowców dla hutnictwa aluminium i przemysłu chemicznego — jest zagadnieniem bardzo ważnym dla naszej gospodarki narodowej. Aluminium stosuje się obecnie w każdej dziedzinie techniki i decyduje ono o jej postępie i nowoczesności.

W świetle tego jest zrozumiałe, że przemysł aluminiowy na świecie wykazuje niezwykłą dynamikę rozwoju, o czym świadczy wzrost zużycia aluminium, które w ciągu 10 lat od 1956 do 1965 r. — zwiększyło się o 82%, gdy miedzi surowej o 43% a stali o 49%. Wskutek takiego tempa wzrostu światowa produkcja aluminium w 1980 r. powinna wynosić ponad 24 mln t. Przy tak ogromnym zapotrzebowaniu problemem dla przemysłu aluminiowego staje się baza surowcowa, gdyż jakkolwiek glin należy do najbardziej rozpowszechnionych metali, dotychczasowa jego produkcja w ok. 98% opiera się na przerobieniu boksytów o ograniczonej ilości krzemionki, metodą Bayera. Złoża ich występują jednak w stosunkowo niewielu krajach świata.

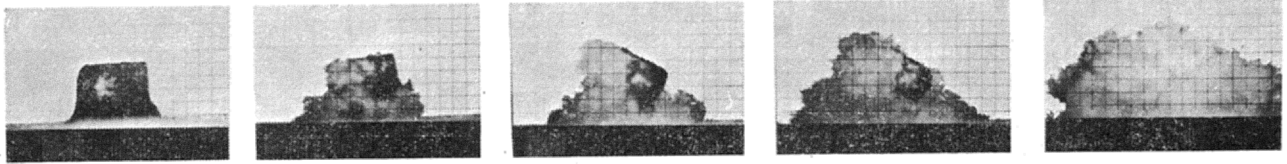
Próby wykorzystania surowców glinonośnych, o dużej zawartości krzemionki, były podejmowane od około stu lat. Opracowano i opatentowano wiele różnych metod i wariantów otrzymywania tlenku

glinowego, jednak w skali przemysłowej zdały egzamin zaledwie dwie, które charakteryzują się kompleksowym wytwarzaniem tlenku glinowego i cementu w oparciu o powszechnie występujące glinonośne surowce nieboksytowe. Są to: metoda radziecka wytwarzania tlenku glinu i cementu z glinonośnych nefelinów i polska metoda spiekowo-rozpadowa J. Grzymki otrzymywania tlenku glinu i cementu portlandzkiego.

Kompleksowa metoda spiekowo-rozpadowa J. Grzymki należy do grupy metod zasadowo-spiekowych otrzymywania tlenku glinu, polegających na spiekaniu rud glinonośnych z wapieniem, z dodatkiem lub bez dodatku sody, a następnie ługowania uzyskanych spieków roztworami wody. W odróżnieniu od nich charakteryzuje się ona przede wszystkim tym, że wypalony spiek, którego głównymi składnikami są: ortokrzemian wapniowy i minerały glinowo-wapniowe $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (ryc. 1), ulega w czasie chłodzenia rozpadowi na drobny pył (ryc. 2, 3) w wyniku przemiany polimorficznej zawartego w spieku ortokrzemianu wapniowego. Otrzymany samorozpadowy pył, o bardzo dużej powierzchni właściwej, jest podstawowym materiałem wyjściowym do dalszego procesu produkcji tlenku glinowego za pomocą ekstrakcji roztworami sody zawartych w pyłe glinianów wapniowych. Wyekstrahowany pył nie stanowi odpadu, lecz po zmieszaniu z niewielką ilością zmielonego kamienia wapiennego wykorzystuje się do produkcji cementu portlandzkiego marki „350”, „450” lub portlandzkich cementów szybko twardniejących (Super).

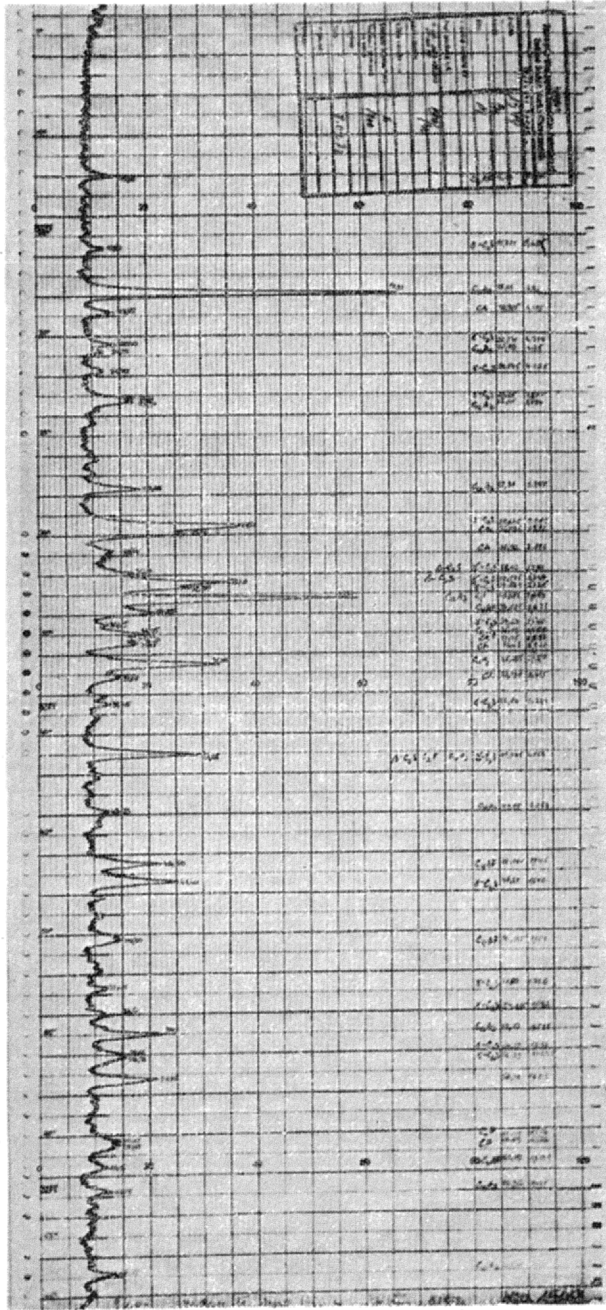
W metodzie spiekowo-rozpadowej aparatura składa się w głównej mierze z maszyn znanych i stosowanych w przemyśle cementowym. Należą do nich takie urządzenia, jak: łamacze kamienia wapiennego, kulowe kilkukomorowe młyny surowcowe, zbiorniki homogenizacyjne oraz piece obrotowe do wypalania samorozpadowego spieku. Pozostałe aparaty i urządzenia są znane i stosowane w innych gałęziach przemysłu np. w przemyśle chemicznym. Są to filtry tarczowe i bębnowe oraz zbiorniki stalowe wyposażone w mieszadła mechaniczne. Schemat technologiczny produkcji tlenku glinu i cementu przedstawia ryc. 4.

Wysoki kamień wapienny oraz surowiec glinonośny podawane są do młyna kulowego /1a/ i przemielone na mokro. Otrzymany szlam, po dokładnej korekcie i homogenizacji w zbiornikach korekcyjnych /2/, wypala się w obrotowym piecu cementowym /3/ opalanym pyłem węglowym. Spiek samorozpadowy doprowadza się do chłodnika /4/, w którym rozpada się na drobny proszek (pył). Jest on poddawany ługowaniu wodnym roztworem sody w ekstraktorach /5/, w których zachodzi rozpuszczenie się glinianów i przejście ich do roztworu. Oddzielenie faz odbywa się na obrotowych filtrach próżniowych /6/. Przesącz z filtru przechodzi poprzez zbiorniki dekantacyjne /7/ do zbiorników okrzemowania /8/, w których przeprowadza się proces odkrzemowania mlekiem wapien-



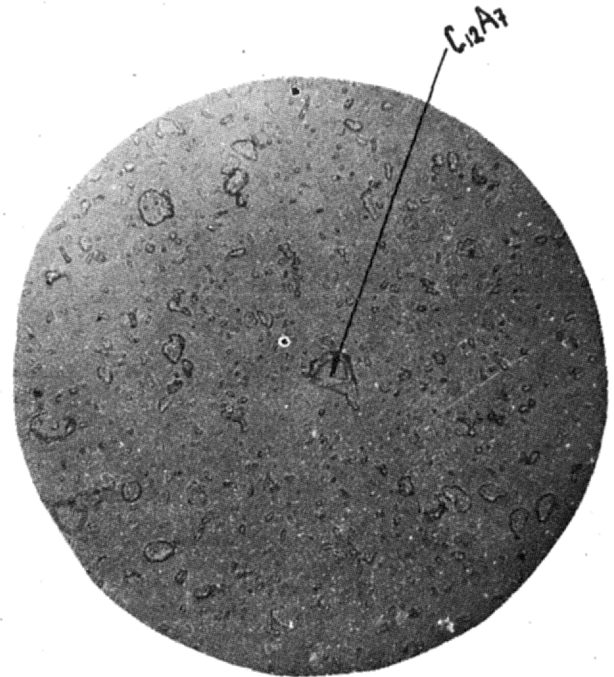
Ryc. 2. Proces samorozpadu spieku w czasie chłodzenia obserwowany pod mikroskopem wysokotemperaturowym.

Fig. 2. Process of self-disintegration of sinter during cooling; observed under high-temperature microscope.



Ryc. 1. Rentgenogram spieku — pyłu. Widoczne charakterystyczne maksima faz: C₁₂A₇, CA, γC₂S.

Fig. 1. X-ray diffractograph of sinter — dust. Note characteristic maxima of phases: C₁₂A₇, CA, γC₂S.



Rys. 3. Próbkę samorozpadowego pyłu obserwowana w świetle przechodzącym. Widoczna drobnoziarnista struktura γC₂S i pojedyncze ziarna C₁₂A₇.

Fig. 3. Sample of self-disintegrating dust observed in transmittent light. Note fine-grained γC₂S texture and single grains of C₁₂A₇.

nym podawanym z gaszalników /18/. Po odkrzewaniu i dekantacji roztwór glinianu sodowego podaje się do zbiorników karbonizacyjnych /9/, gdzie

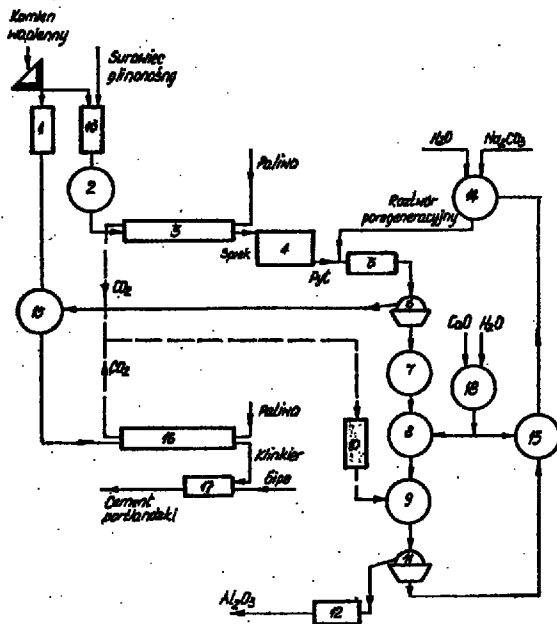
pod działaniem CO₂ z gazów spalinowych dostarczanych z cementowych pieców obrotowych oczyszczonych w skruberze wodnym /10/, wydziela się wodorotlenek glinu w postaci krystalicznej. Oddzielony i przemyty na filtrze obrotowym /11/ wodorotlenek glinu kalcynuje się w opalanym, olejem lub gazem, piecu obrotowym /12/, uzyskując jako produkt końcowy tlenek glinu. Roztwór pokarbonizacyjny zawierający kwaśny węgiel sodowy regeneruje się w zbiornikach /13/ mlekiem wapiennym na węgiel sodowy. Zregenerowany pył poddaje się powtórnie procesowi ekstrakcji /5/. Poekstrakcyjny szlam z filtru /6/ miesza się z niewielkimi ilościami zmielonego kamienia wapiennego i po zhomogenizowaniu wypala się w piecach obrotowych /16/ na wysokoalitowy klinkier portlandzki. Klinkier miele się następnie w rurowych młynach kulowych /17/ z dodatkiem gipsu na cement portlandzki.

Uzyskiwany omawianą metodą tlenek glinu zawiera przeciętnie następujące zanieczyszczenia (w procentach): Na₂O — od 0,15 do 0,30; SiO₂ — od 0,2 do 0,06; Fe₂O₃ — od 0,004 do 0,01. Nie zawiera on natomiast zanieczyszczeń takich, jak: tlenki wanadu, chromu i manganu. Stosowany jest on w przemyśle chemicznym do produkcji najwyższych gatunków siarczanu glinowego. Może być również stosowany do produkcji: chlorku lub fluorku glinu oraz innych soli glinowych.

Pełną przydatność tlenku glinu, otrzymanego metodą J. Grzymka do produkcji aluminium elektroli-

Tabela I

Wyszczególnienie	Jedn. miary	Surowiec glinonośny						
		1	2	3	4	5	6	7
Zawartość Al_2O_3 w surowcu glinonośnym	%	37,5	34,3	33,8	29,0	23,2	20,4	68,8
Zawartość CaO w kamieniu wapiennym	%	54,5	54,5	54,5	54,5	53,8	53,8	55,0
Ilość samorozpadowego spieku na 1 t Al_2O_3	tony	8,5	8,9	9,2	12,1	18,0	22,5	6,0
Ilość cementu portlandzkiego „350” na 1 t Al_2O_3	tony	9,7	10,3	10,7	14,2	20,5	25,2	6,5
Ilość surowca glinonośnego na 1 t Al_2O_3	tony	4,0	4,2	4,2	5,3	5,8	6,7	2,4
Ilość kamienia wapiennego na 1 t cementu	tony	1,16	1,18	1,16	1,16	1,28	1,28	1,15



Ryc. 4. Schemat kompleksowej produkcji tlenku glinu i cementu portlandzkiego metodą spiekowo-rozpadową.

Fig. 4. Scheme of complex production of aluminium oxide and Portland cement by the sinter-disintegration method.

tycznego, potwierdziły próby przemysłowe przeprowadzone w Hucie Aluminium w Skawinie. Uzyskiwane cemeny portlandzkie charakteryzują się wyjątkowo wysokimi początkowymi własnościami wytrzymałościowymi, co ma duże techniczne i ekonomiczne znaczenie w budownictwie zimowym i przemysłowym. W przypadku wykorzystania szlamów poekstrakcyjnych do wytwarzania normalnego cementu portlandzkiego „350” osiąga się dodatkowy znaczny efekt ekonomiczny z tytułu 25% wzrostu wydajności pieców obrotowych w stosunku do osiągniętych wydajności przy wypalaniu klinkieru z surowców klasycznych (4).

Podstawowymi surowcami dla kompleksowej produkcji tlenku glinowego i cementu w metodzie J. Grzymka są: — surowce glinonośne o zawartości nie mniejszej niż 30% Al_2O_3 i — wapienie o zawartości CaO powyżej 53%.

Tabela II
SKŁAD CHEMICZNY POLSKICH SUROWCÓW GLINONOŚNYCH (ŚREDNI)

Nazwa surowca	Podstawowe składniki %				straty prażenia
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	
Iły z nadkładu kopalni węgla brunatnego „Turów”	31,32	2,27	51,10	0,82	10,80
Popioły lotne z węgla brunatnego	33,69	4,57	51,01	1,68	3,68
Łupki przywęglowe „Nowa Ruda”	31,15	2,45	34,16	1,47	30,00

Metoda spiekowo-rozpadowa jest z punktu widzenia surowców bardzo elastyczna i stwarza możliwości stosowania szerokiego wachlarza surowców glinonośnych i wapiennych. Szczególnie atrakcyjne są możliwości wykorzystania przy tej metodzie różnych odpadów przemysłowych. I tak do produkcji zużywa się: gliny, iły, łupki stanowiące nadkłady lub kopalinę towarzyszącą przy kopalniach węgla, zakładach materiałów ogniotrwałych, kaolinów, rud żelaza itp. Z dużą korzyścią ekonomiczną mogą być wykorzystywane: popioły dymnicowe, paleniskowe, hutnicze żużle, ubogie odpady boksytów nie nadające się ze względów ekonomicznych do metody Bayera (2, 3). Kształtowanie się niektórych wskaźników technicznych dla różnych surowców glinonośnych przedstawia tab. I.

W naszych krajowych warunkach do surowców glinonośnych gwarantujących ekonomiczną produkcję zaliczone są:

- iły z nadkładu kopalni węgla brunatnego „Turów”,
- łupki przywęglowe kopalni „Nowa Ruda”,
- popioły lotne z węgla brunatnego z Elektrowni „Turów”.

Średni skład chemiczny powyższych surowców przedstawia tab. II.

Do surowców wapiennych (według dotychczasowego rozpoznania geologicznego przeprowadzonego dla potrzeb przemysłu cementowego i wapienniczego), które stosowane mogą być do produkcji tlenku gline-

Tabela III

ZŁOŻA ODPOWIADAJĄCE POTRZEBOM PRODUKCJI TLENKU GLINU

Rejon	Złoża	Zawartość CaO ok. %
Kielecki	Kaczyn Borków	54,3
	Trzuskawica	53,9
	Sobków	54,3
	Ostrówka	54,6
	Ołowianka	53,9
Krasocin	53,5	
Opolski	Strzelce Opolskie	53,8
	Gorażdze	54,3
	Tarnów Opolski	53,8
	Szymiszów	54,2
Kutno	Ktery I	54,1
	Ktery I	54,2

wego metodą spiekowo-rozpadową gwarantując jego ekonomiczną produkcję, należą wapienie występujące w złożach okręgu kieleckiego, opolskiego i rejonu Kutna (tab. III).

Z pełnymi efektami mogłyby być także stosowane wapienie udokumentowane dla przemysłu wapienniczego, występujące na Dolnym Śląsku. Stanowią one jednak niezbędne zaplecze surowca dla istniejących już na tym terenie zakładów przemysłu wapienniczego i z tych też względów nie mogą być rozpatrywane jako zaplecze surowca wapiennego do produkcji tlenku glinu.

Produkcja tlenku glinowego metodą spiekowo-rozpadową uruchomiona została w skali doświadczalno-przemysłowej w 1954 r. w Cementowni Groszowice. Po okresie rozruchu (od 1955 r.) Oddział Tlenku Glinu w Cementowni Groszowice wszedł do ciągłej produkcji. W czasie wieloletniej produkcji, w oddziale Al_2O_3 wprowadzono szereg udoskonaleń. Obejmowały one zmiany w procesie technologicznym i w zamaszynowaniu, które pozwoliły na znaczne poprawienie podstawowych wskaźników techniczno-ekonomicznych, jak np.: zużycie surowców, spieku samorozpadowego, pary, powietrza, energii elektrycznej oraz na zwiększenie zdolności produkcyjnej. Obecnie Oddział Tlenku Glinu w Cementowni Groszowice produkuje wodorotlenek glinowy, stosując kamień wapienny „Bukowa” o średniej zawartości CaO — 52,5% i łupki przywęglowe „Nowa Ruda”. Zdolność produkcyjna oddziału w przeliczeniu na tlenek glinowy wynosi 6500 t/rok. Ze szlamu poekstrakcyjnego po skorygowaniu go kamieniem wapiennym „Bukowa” produkowany jest cement portlandzki „350”.

Niezależnie od zadań produkcyjnych, Oddział Tlenku Glinu w Cementowni „Groszowice” spełnia rolę bazy doświadczalnej dla wielkoprzemysłowego wdrożenia metody, gdzie przeprowadzone są badania i próby przemysłowe w zakresie: surowcowym, technologicznym i nowych rozwiązań aparaturowych.

Uzyskane wyniki badań i doświadczeń przeprowadzonych przez Instytut w Oddziale Tlenku Glinu w Cementowni „Groszowice” oraz wyniki wieloletniej produkcji przemysłowej tego oddziału dały podstawę do opracowania założeń techniczno-ekonomicznych dla pierwszej wielkoprzemysłowej fabryki tlenku glinu o zdolności produkcyjnej 103 000 t/rok Al_2O_3 .

W myśl decyzji Prezydium Rządu z dniem 3 VIII 1973 r. budowa przedmiotowej fabryki zrealizowana zostanie w latach 1975—1978 przy Kombinacie Cementowo-Wapienniczym „Nowiny” koło Kielc. Zgodnie z założeniami Fabryka Tlenku Glinu „Nowiny” będzie stosować do produkcji kamień wapienny ze złoża „Trzuskawica” oraz popioły lotne z Elektrowni „Turów”. Technologicznie sprzężona ona zostanie

z istniejącą w najbliższym sąsiedztwie Cementownią Nowiny I, gdzie do produkcji cementu zużywany będzie produkt odpadowy fabryki tlenku glinu — szlam poekstrakcyjny. W wyniku skojarzonej produkcji obu fabryk w Cementowni Nowiny I wielkość produkcji cementu „350” wzrośnie o 377 000 t/rok. Podstawowe rozwiązania technologiczne i aparaturowe Fabryki Tlenku Glinu „Nowiny” wzorowane są na rozwiązaniach Oddziału Tlenku Glinu w Cementowni „Groszowice” z oczywistymi zmianami, wynikającymi z powiększenia skali produkcyjnej.

Plan badań doświadczalnych zakłada dalsze doskonalenie procesu, zarówno pod względem unowocześnienia rozwiązań technologicznych i konstrukcyjno-aparaturowych, jak też sterowania automatyzacji. Perspektywiczny program badań przewiduje bowiem możliwość rozszerzenia metody produkcji na nowo budowane nowoczesne fabryki tlenku glinu, których docelowo zdolność produkcyjna zabezpieczałaby pokrycie krajowego zapotrzebowania na tlenek i wodorotlenek glinu. Jednocześnie istnieją możliwości rozszerzenia metody na kraje nie posiadające dostatecznych złóż boksytowych, ponieważ zainteresowanie zagranicy polską metodą jest bardzo duże, o czym świadczy fakt, iż wiele państw zleca badania przydatności swych surowców. Do najbardziej zaawansowanych kontrahentów należą: WRL, RRL, NRF i NRD, których przebadane surowce wykazały przydatność do produkcji tlenku glinu metodą spiekowo-rozpadową.

O atrakcyjności i znaczeniu metody spiekowo-rozpadowej J. Grzymka decyduje szereg cech, z których najważniejsze to:

— kompleksowość produkcji tlenku glinu i cementu, przy której jednostkowy wskaźnik zużycia naturalnych surowców jest około 20% mniejszy od zużycia, jakie występuje przy produkcji cementu z surowców klasycznych;

— wykorzystywanie surowców nieboksytowych, których źródło znajduje się nie tylko w Polsce, a prawie we wszystkich krajach świata;

— możliwości pokrycia potrzeb na tlenek glinowy i wodorotlenek glinowy produkcją krajową; dzięki metodzie J. Grzymka w przyszłości Polska może stać się eksporterem aluminium i jego związków, jak również gotowych fabryk.

Ponadto metoda spiekowo-rozpadowa posiada szczególne zalety z punktu widzenia ochrony środowiska. Pozwala ona produkować tlenek glinu bez wytwarzania ścieków i odpadów oraz umożliwia zagospodarowanie odpadów innych gałęzi przemysłu.

LITERATURA

1. Grzymek J. — Metoda spiekowo-rozpadowa wytwarzania tlenku glinu i cementu portlandzkiego z łupków z Nowej Rudy i z pyłów dymnicowych względnie łiw turoszowskich. Zbiór referatów i komunikatów na Ogólnokrajową Konferencję w Turoszowie, 1971.
2. Kawecki W. — Perspektywy wykorzystania popiołu turoszowskiego do produkcji tlenku glinowego metodą kwaśną. Ibidem.
3. Poleszak M., Weryński B. — Możliwości wykorzystania popiołów lotnych do produkcji tlenku glinu metodą zasadowo-spiekową J. Grzymka. Cement..., 1970, nr 9.
4. Sielezniew A. — Techniczno-ekonomiczne efekty kompleksowej produkcji cementu portlandzkiego i tlenku glinu zasadową metodą spiekowo-rozpadową J. Grzymka. Ibidem, 1970, nr 5.
5. Skomorowski E. — Kompleksowa produkcja tlenku glinowego i cementu portlandzkiego metodą spiekowo-rozpadową prof. J. Grzymka. Przem. chem., 1968, nr 10.
6. Scierański S. — Lokalizacja cementowni w Tarnobrzegu może przynieść duże korzyści w dziedzinie przewozu cementu. Cement..., 1970, nr 6.

SUMMARY

Development of production of aluminium oxide and hydroxide — a raw material for aluminium metallurgy and chemical industry — is very important for the national economy. Several methods of aluminium production from common non-bauxite raw materials, were proposed; however, only two methods based on complex production of aluminium oxide and cement appeared acceptable. They include Soviet method of production of aluminium oxide and cement from aluminium-bearing nepheline and J. Grzymek's sinter-disintegration method of production aluminium oxide and Portland cement.

The complex method proposed by J. Grzymek belongs to a group of basing-sinter methods of production of aluminium oxide, involving sinter aluminium-bearing ores with limestone and with addition of sodium or without, and subsequently treatment of the resulting sinters with sodium solutions. The J. Grzymek's method is described and its advantageous aspects emphasized.

РЕЗЮМЕ

Важную проблему в народном хозяйстве Польши представляет производство окисла и гидроксида алюминия — сырья для выплавки алюминия и для химической промышленности. Из множества разнообразных методов получения окисла алюминия в промышленном масштабе оправдались лишь два метода, которые позволяют получать комплексно глинозем и цемент путем переработки широко распространенного в мире небокситового глиноземистого сырья. К ним относятся советский метод получения глинозема и цемента из алюминийсодержащих нефелинов и польский метод спекания-распада Е. Гжимека, дающий глинозем и портланд-цемент.

Метод Е. Гжимека основан на спекании алюминийсодержащих руд с известняком, с добавкой или без добавки соды, и последующем выщелачивании спекшейся массы содовыми растворами. Авторы дают детальное описание метода, показывая его преимущества.