
Produkcja cementu

***Materiały do zajęć konwersatoryjnych
poprzedzających wycieczkę techniczną do
Cementowni „Chełm”***

***Oprac. dr Bogusław Chmiel
dr Wiesław Grzegorzczak***

Terminologia

- **MATERIAŁY WIĄŻĄCE** - substancje (mineralne), które w stanie sproszkowanym po zmieszaniu z cieczą (wodą) tworzą plastyczne, łatwe do formowania masy, twardniejące i przechodzące po pewnym czasie w ciało stałe, np. wapno, gips, cement.
- **ZAPRAWY (CERAMICZNE, BUDOWLANE)** – mieszaniny zawierające **materiał wiążący**, tworzące po zarobieniu z cieczą (wodą) plastyczne zaczyny i przechodzące po upływie czasu ze stanu plastycznego w ciała stałe.

Zaprawy stosowane są zarówno do spajania elementów (budowlanych, konstrukcyjnych), jak i do ich wytwarzania (beton, żelbet, kształtki).

SKŁADNIKI ZAPRAW BUDOWLANYCH:

- **materiały wiążące** – cement, gips, wapno,
- **wypełniacze**
 - kruszywa naturalne: piasek, żwir, otoczaki, tłuczeń,
 - kruszywa sztuczne: żużel wielkopiecowy, gruz,
- **faza uplastyczniająca** – woda.
- **pigmenty** - substancje barwne, w stanie zdyspergowanym stosowane do wyrobu farb oraz barwienia tworzyw

Klasyfikacja materiałów wiążących (zapraw)

Kryterium klasyfikacji (1): warunki wiązania i twardnienia

- **powietrzne** – wiążą i twardnieją oraz zachowują wytrzymałość tylko w powietrzu (wapno, gips, zaprawy magnezowe),
- **hydrauliczne** - wiążą i twardnieją w obecności wody; po stwardnieniu odporne na działanie wody (cement).

Kryterium klasyfikacji (2): skład chemiczny

- wapniowe,
- siarczanowe,
- magnezowe,
- Krzemianowe.

Kryterium klasyfikacji (3): sposób pozyskiwania

- sztuczne,
- naturalne,

Kryterium klasyfikacji (4): sposób otrzymywania:

- wypalane,
- spiekane,
- topione,

Systematyka wapniowych materiałów wiążących (wg *J. Sulikowskiego*)

% CaCO ₃	70	80	90	100
% gliny	30	20	10	0
pH	1,5	2,1	9,0	14

Prażenie (bez udziału fazy ciekłej) 1000 ÷ 1100°C	Cement romański	Wapno hydrauliczne		Wapno palone (spoiwo powietrzne)
		silnie hydrauliczne	słabo hydrauliczne	
	związki niskowapniowe ¹⁾ , brak wolnego CaO	związki niskowapniowe i wolne CaO		wolne CaO
	nie „gasi się” ³⁾	trudno „gasi się” wodą → łatwo		„gasi się” wodą
Spiekanie (z udziałem fazy ciekłej) ^{2),4)} ~1450°C	Odpowiednik cementu romańskiego; mała wytrzymałość mechaniczna	Cement portlandzki	Związki wysokowapniowe i wolne CaO; gasi się trudno i z opóźnieniem; pęcznieje, brak stałej objętości	Wolne CaO „martwo palone”; trudno gasi się wodą
		związki wysokowapniowe; brak wolnego CaO; nie gasi się; po zmieleniu i zarobieniu z wodą energicznie wiąże i twardnieje		

¹⁾ Związki niskowapniowe, np. β -C₂S, CA, C₂F.

²⁾ Związki wysokowapniowe, np. C₃S, C₃A.

³⁾ Gaszenie — reakcja hydratacji wapna: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$; $\Delta H^\circ = -66 \text{ kJ/mol}$.

⁴⁾ Dla cementu portlandzkiego — klinkieryzacja (por. p. 5.8.2).

Cement - definicje



Definicja technologiczna

- *Cement - to hydrauliczny materiał wiążący, otrzymywany z surowców mineralnych (margiel, wapień, glina) poprzez wypalanie i następną zmielenie otrzymanego spieku.*

Definicja chemiczna

- *Cement - to złożone mieszaniny (roztwory stałe, kryształy mieszane) krzemianów, tlenków prostych, podwójnych i potrójnych oraz innych związków, głównie wapnia, glinu, krzemu*

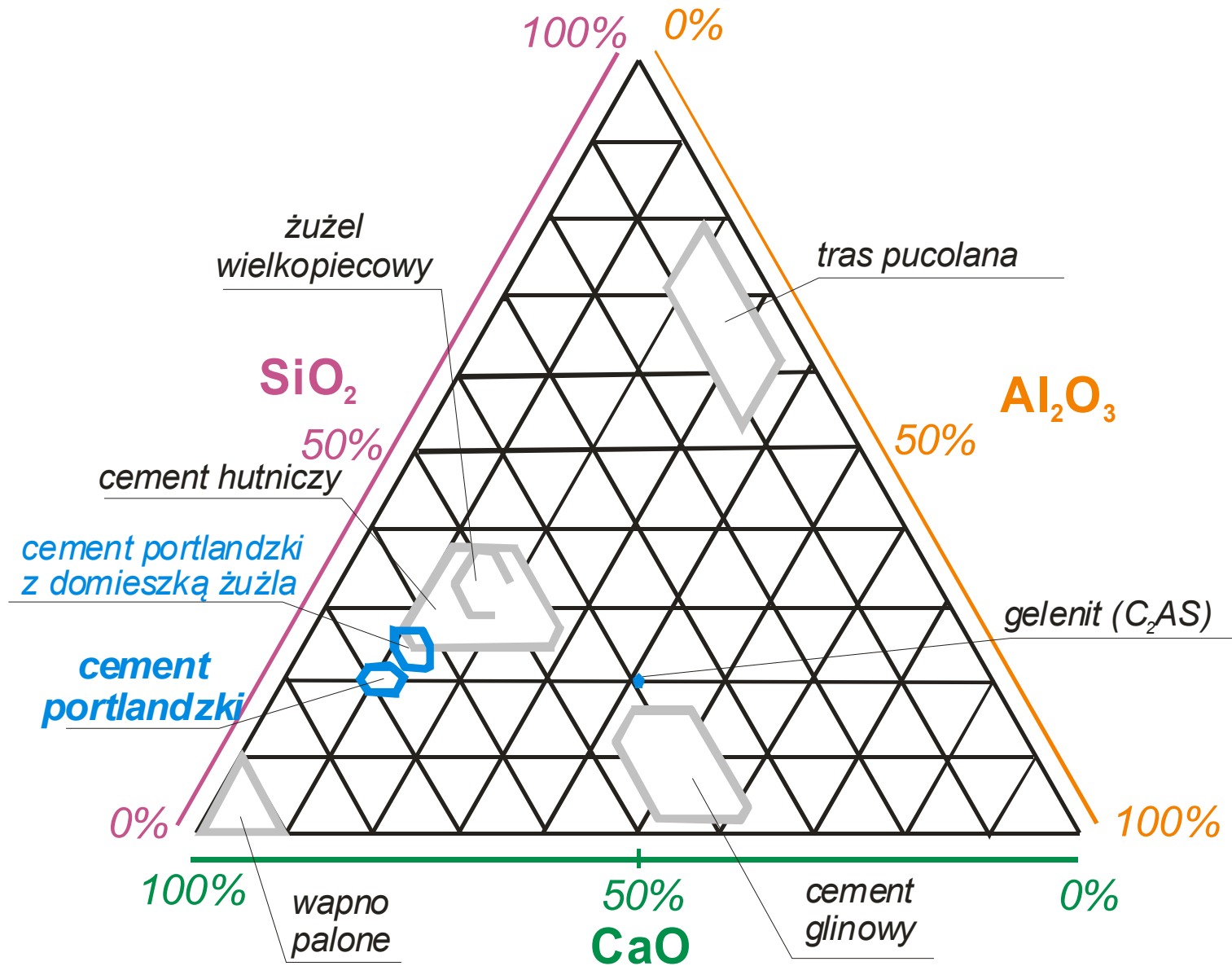


Cementy – rodzaje (1)

- **romański** – otrzymywany z margli (66 - 75% CaCO_3), wytapiany w temp. 1000 – 1100°C, CaO całkowicie związany z SiO_2 oraz Al_2O_3 i Fe_2O_3 występującymi w marglu.
 - **portlandzki** – otrzymywany z mieszaniny surowców: margle, wapień, gliny w proporcji zapewniającej prawie całkowite związanie CaO; wytwarzany w zakresie temperatur 1250 - 1450°C.
 - **hutniczy** - otrzymywany przez zmielenie żużła wielkopieczowego, (>40% CaO, 27 - 40% SiO_2 , 10 - 22% Al_2O_3). Z żużła wielkopieczowego najczęściej wytwarza się cementy mieszane z cementem portlandzkim.
-

Cementy – rodzaje (2)

- **glinowy** – otrzymywany z boksytu i wapienia (40% CaO, 10% SiO₂, 40% Al₂O₃, 10% Fe₂O₃) w proporcji zapewniającej powstanie słabo zasadowego glinianu wapnia.
- **cementy pucolanowe** – grupa cementów produkowanych z tufów, trasów, pumeksów, glin pucolanowych (skała wulkaniczna z Pozzuoli k. Neapolu) (po wypaleniu w 500 - 600°C) - odporne na korozję chemiczną, twardnieją powoli.
- **specjalne**, z dodatkami nadającymi określone cechy, np. **szybko twardniejący** (szczególnie przydatny do prac podwodnych), **niskokaloryczny** (o niskim cieple hydratacji), **biały** (o małej zawartości Fe₂O₃), **ekspansywny** (z dodatkami zwiększającymi objętość w reakcji z wodą, np. CaO, MgO i CaSO₄ * 1/2H₂O).
- **magnezjowy (cement Sorela)** - MgO+MgCl₂ (5:1), dodatki korygujące: MgSO₄, CaCl₂, wypełniacz (najczęściej wióry z drewna)



Układ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – diagram Rankina-Fereta

Cement portlandzki - produkcja

Wynalazca: *Joseph Aspdin w 1824 r uzyskał patent na wyrób cementu. Nazwa pochodzi od koloru otrzymanego cementu, który przypominał wynalazcy kolor skał w Portland.*

Surowiec (wsad):

mączka mineralna o składzie gwarantującym całkowite związanie CaO otrzymywana z:

- **wapienia:** $\{CaCO_3$ (głównie kalcyt), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, domieszki SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 (pochodzące z itów), oraz krzemianów wapniowego i magnezowego, oraz glinokrzemianów}
- **gliny, wapienia marglistego – margla, itołupka** {skały bogate w materiał ilasty (produkt wietrzenia glinokrzemianów – np. kaolinit) z domieszkami węglanów wapnia i magnezu oraz SiO_2 }
- **Fe_2O_3** w postaci rudy żelaza (syderytu – $FeCO_3$) i/lub żużli hutniczych
- **dodatków korekcyjnych**, np. piasek kwarcowy, pył dymnicowy (uzupełnienie ewentualnego niedoboru SiO_2)

Cement portlandzki - produkcja

Skład wsadu winien spełniać wartości poniższych modułów:

$$\text{Moduł hydrauliczny} \quad M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,9 - 2,9$$

$$\text{Moduł krzemianowy} \quad M_K = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4} = 2,1 - 3,5$$

$$\text{Moduł glinowy} \quad M_G = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,0 - 2,8$$

Zawartości tlenków określone są ułamkiem masowym (%)

Przykładowe zestawy surowców do wypału klinkieru cementu portlandzkiego

1	<i>kreda</i>	53,42%
	<i>margiel</i>	46,58%
2	<i>kamień wapienny</i>	88,67%
	<i>ilołupek</i>	10,06%
	<i>mułek żelazonośny</i>	1,27%
3	<i>kamień wapienny</i>	87,23%
	<i>ilołupek</i>	5,01%
	<i>mułek żelazonośny</i>	7,76%

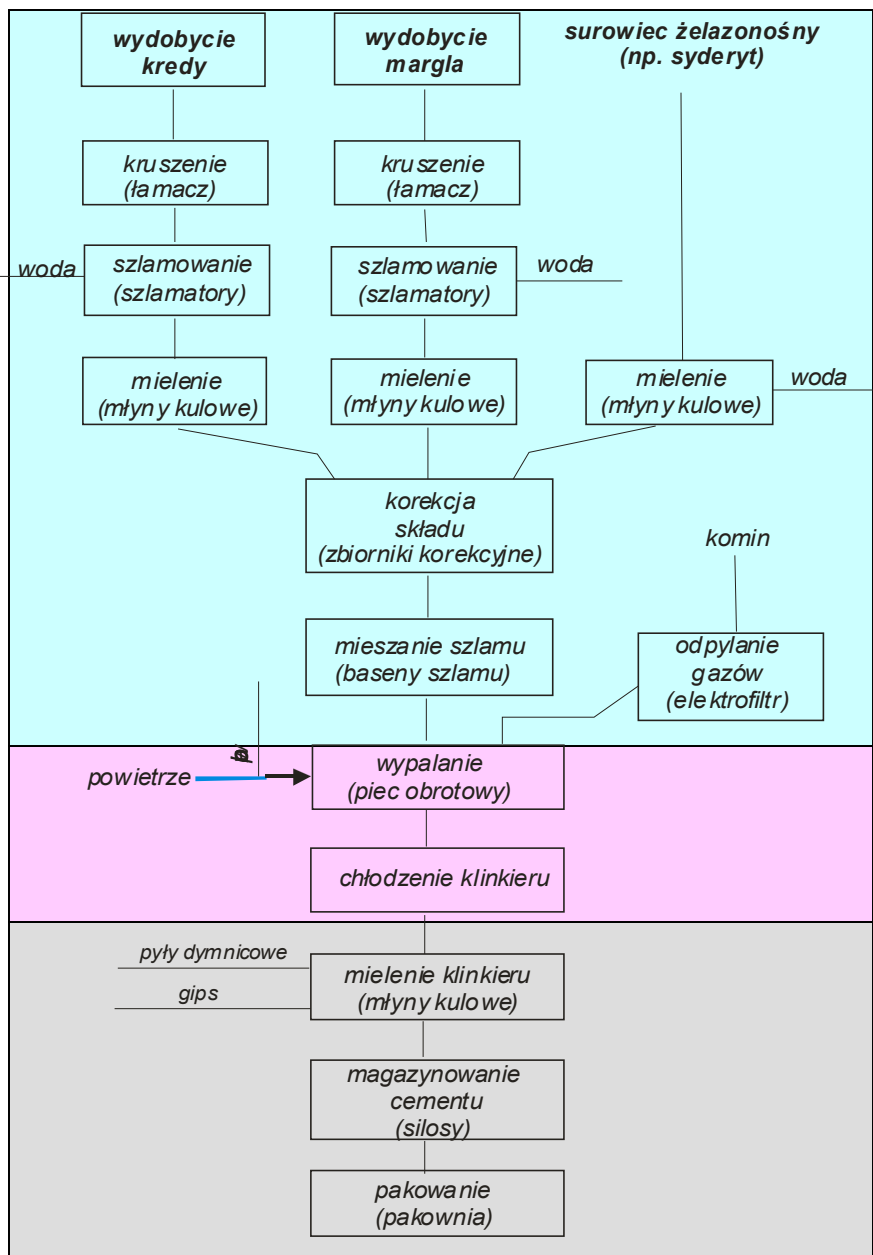
■ **przygotowanie surowców**

- *urabianie i rozdrabnianie surowców,*
- *przygotowanie wsadu (sporządzanie mączki – metoda „sucha” lub szlamu – metoda „mokra”),*

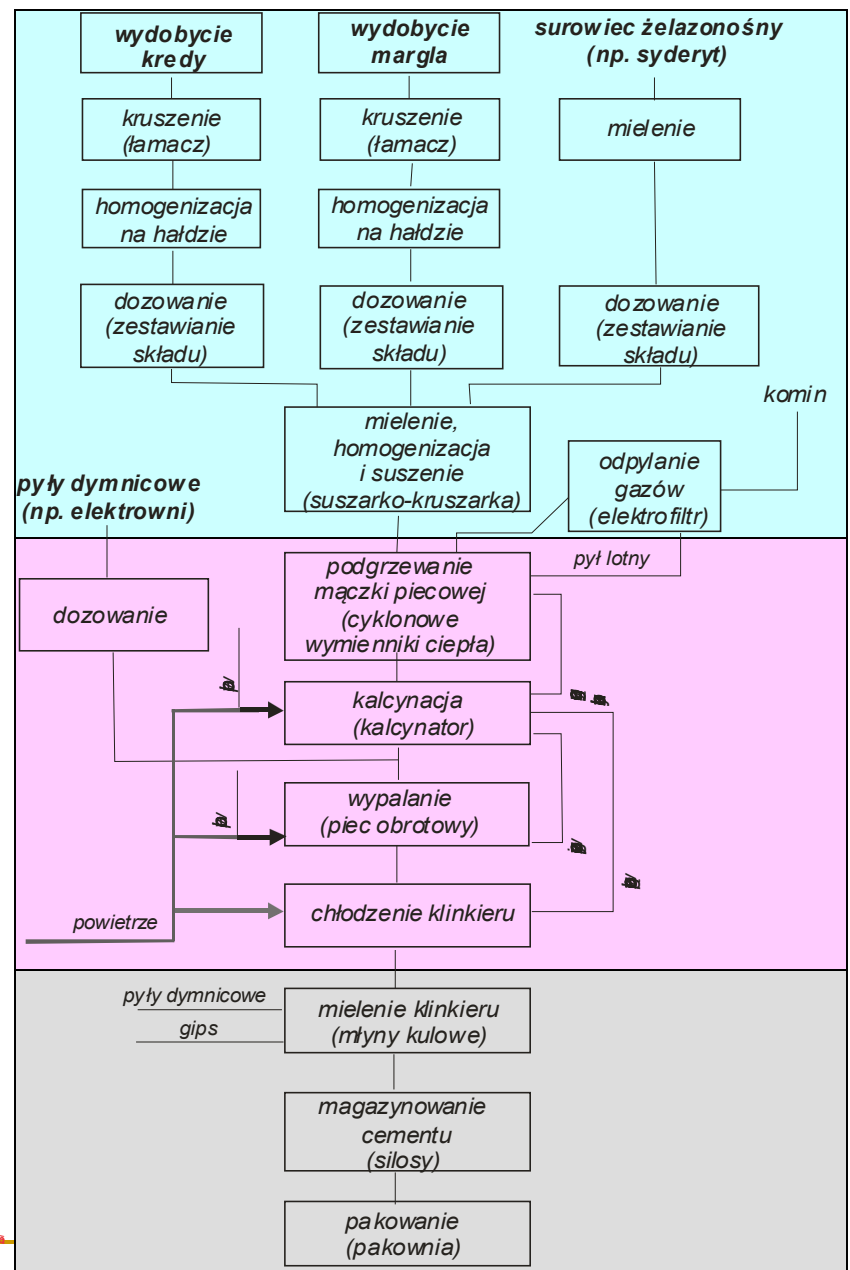
■ **wypalanie (otrzymywanie klinkieru),**

■ **mielenie produktu wypału (klinkieru),**

■ **sporządzanie mieszanek handlowych.**



Schemat ideowy produkcji cementu metodą mokrą



Schemat ideowy produkcji cementu metodą suchą

Przygotowanie surowców - urabianie (wydobycie)



Kopalnia margla - Rejowiec



Kopalnia kredy w Mielniku i Chełmie

Przygotowanie surowców – urabianie



Kopalnie margla



Chełm

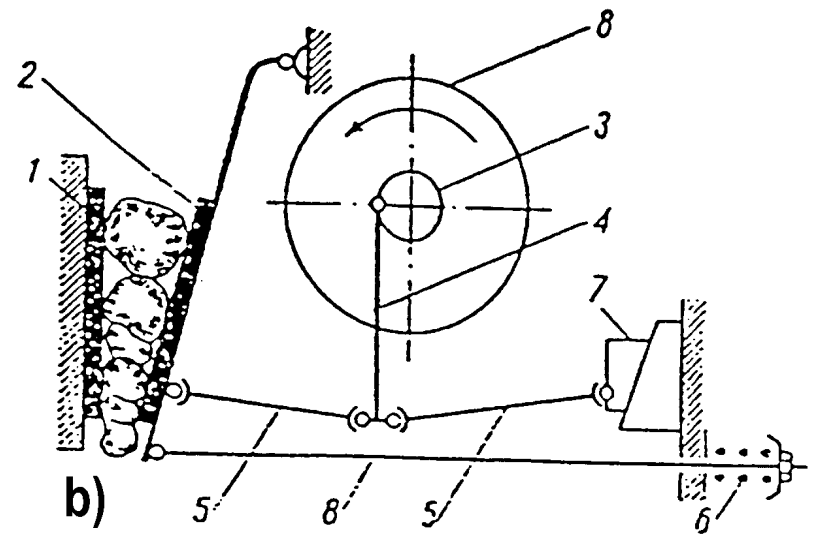
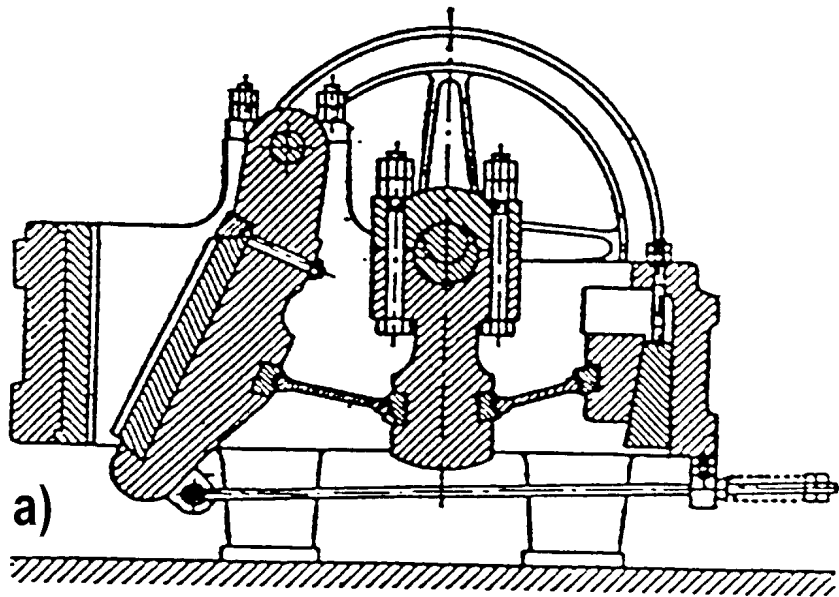
Kopalnie kredy



Kopalnia wapienia

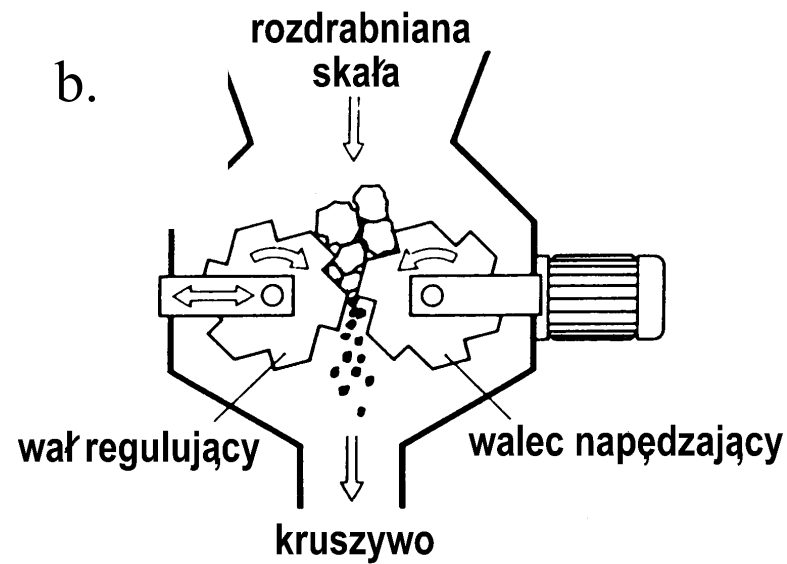
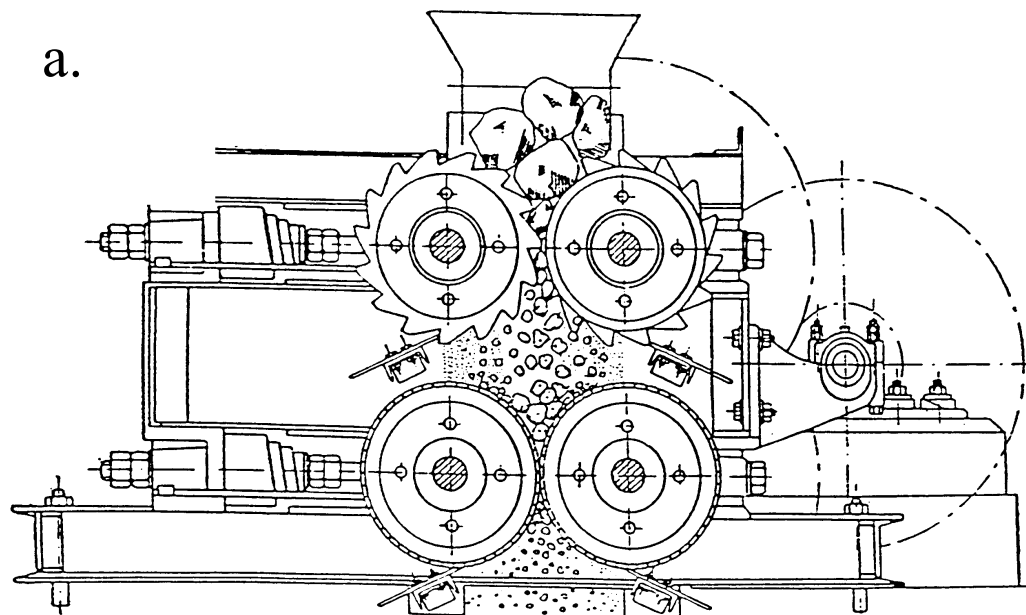
Kopalnie surowców dla przemysłu cementowego

Rozdrabnianie surowców (1)



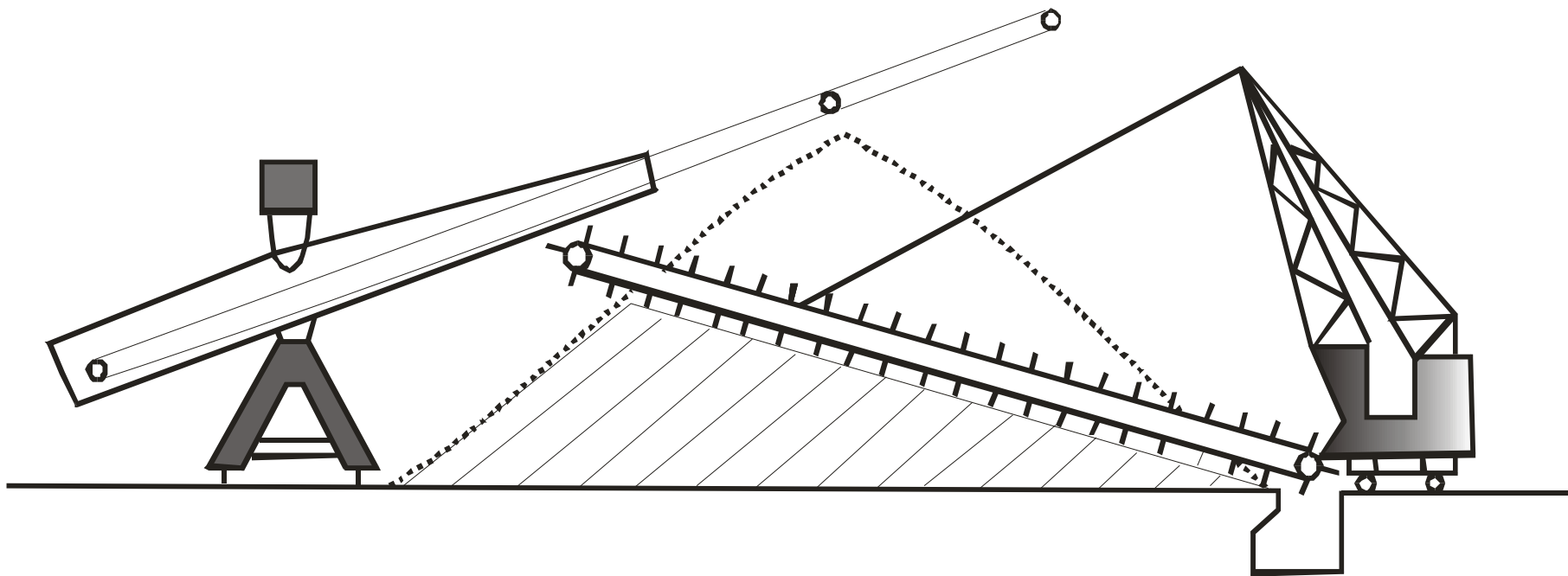
Łamacz szczękowy: a) przekrój; b) schemat

Rozdrabnianie surowców (2)



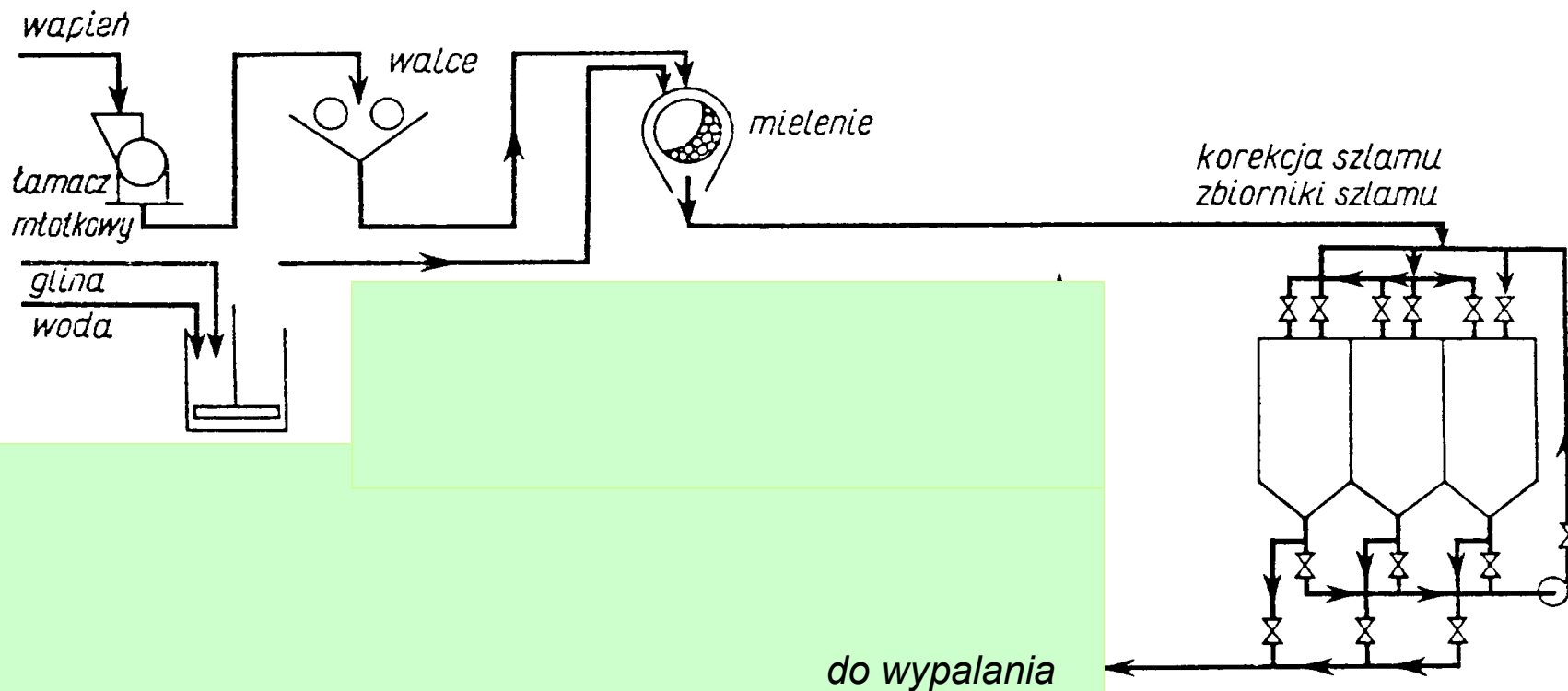
Łamacz walcowy: a) przekrój, b) schemat

Homogenizacja surowców – metoda „sucha”

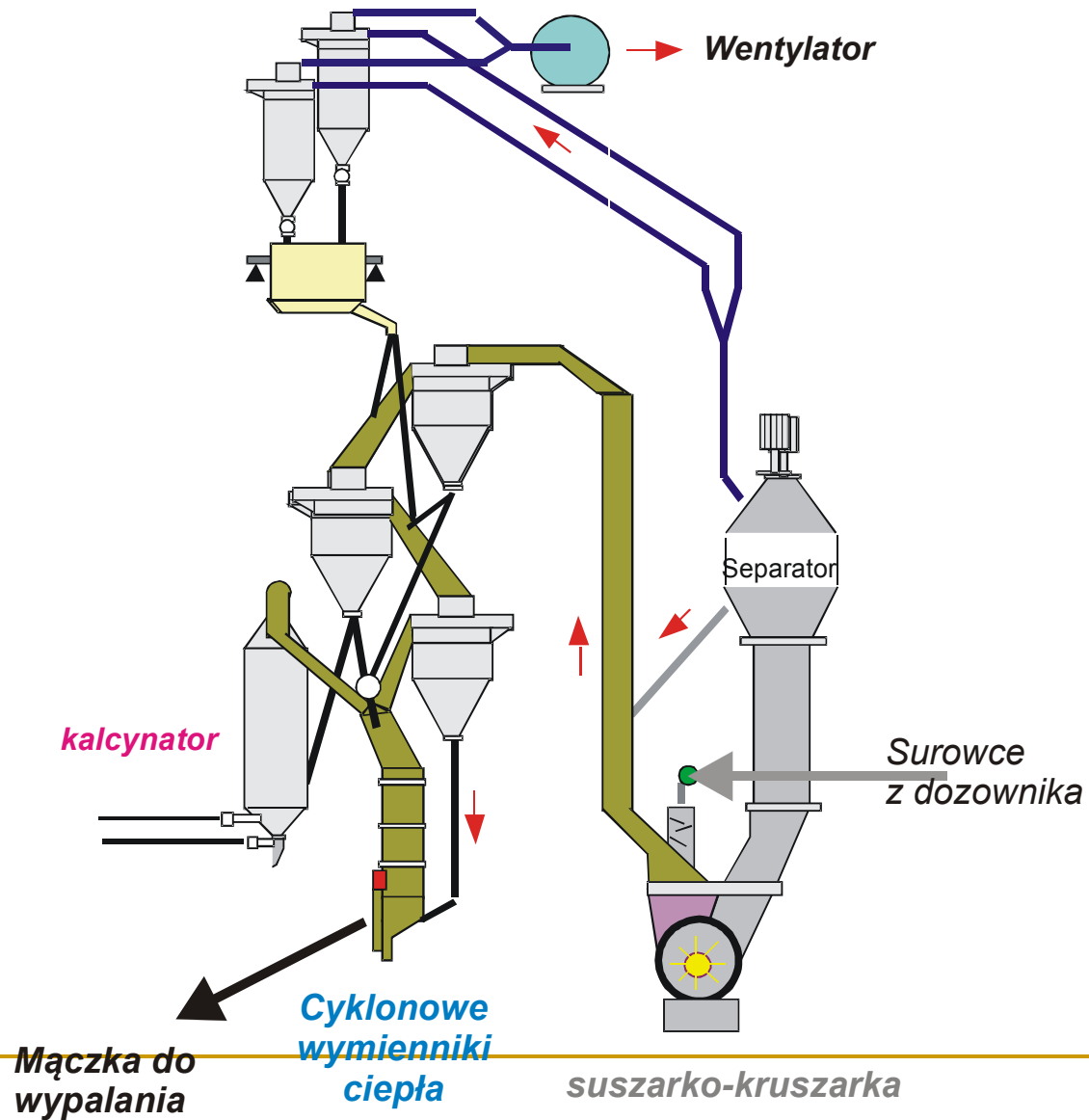


Homogenizacja na hałdzie - sposób postępowania

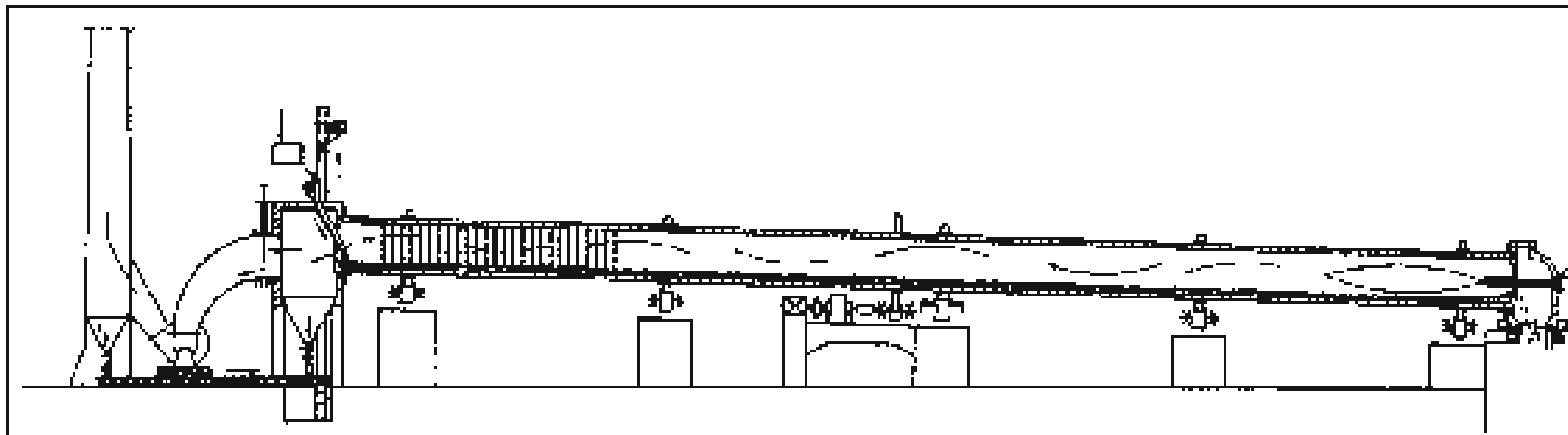
Operacje rozdrabniania i homogenizacji surowców w metodzie „mokrej”



Operacje rozdrabnianie, homogenizacji i suszenia wsadu w metodzie „suchej”



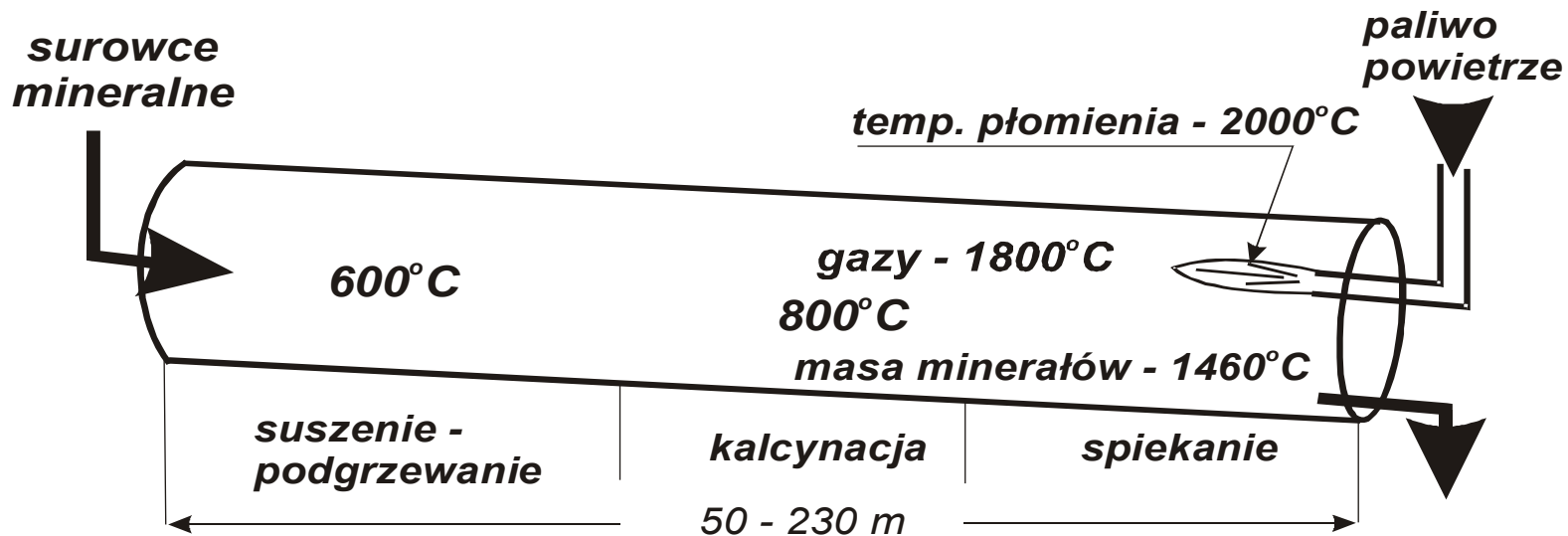
Wypalanie (otrzymywanie klinkieru)



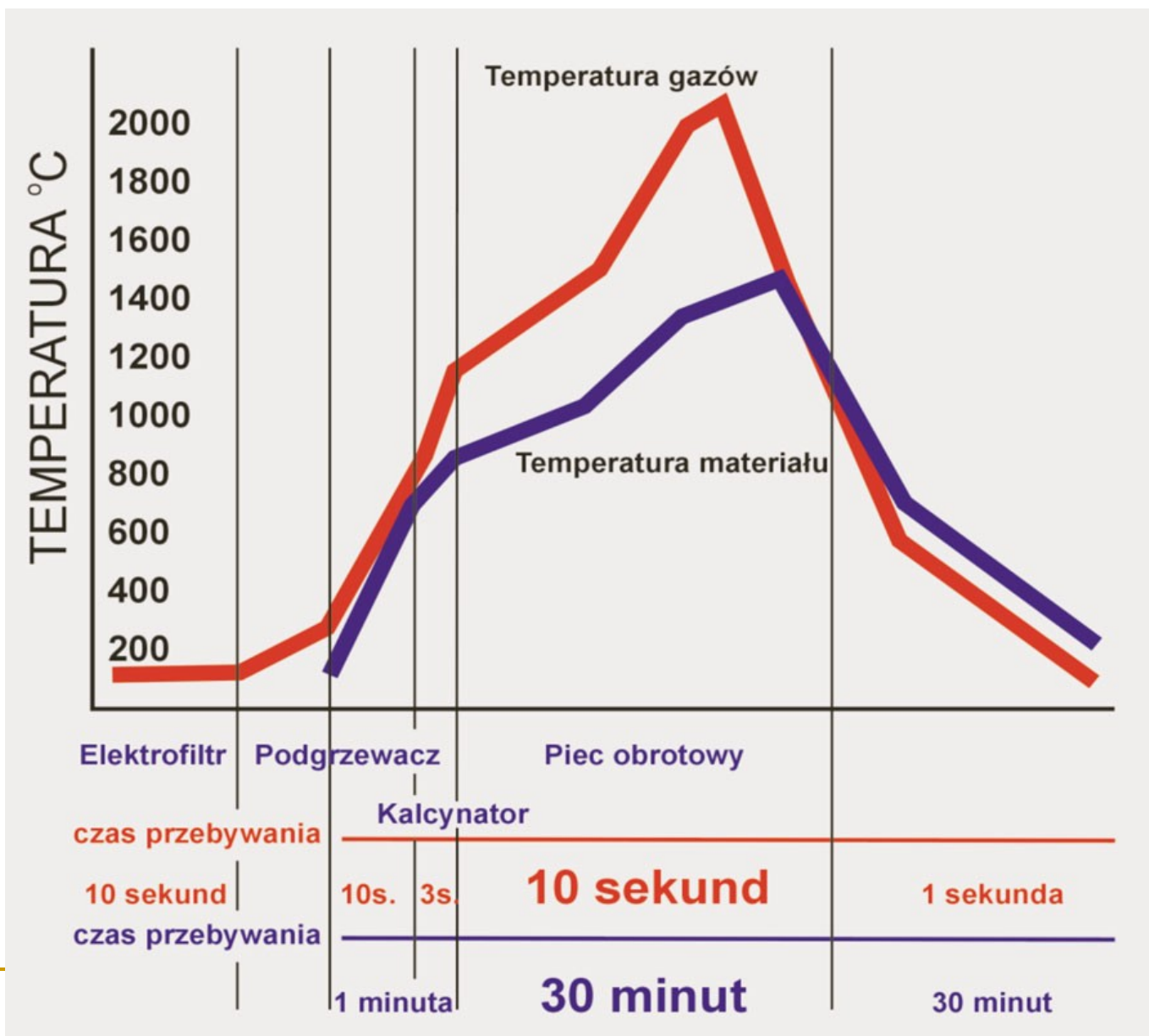
Piec cementowy

Rozkład temperatur w piecu obrotowym

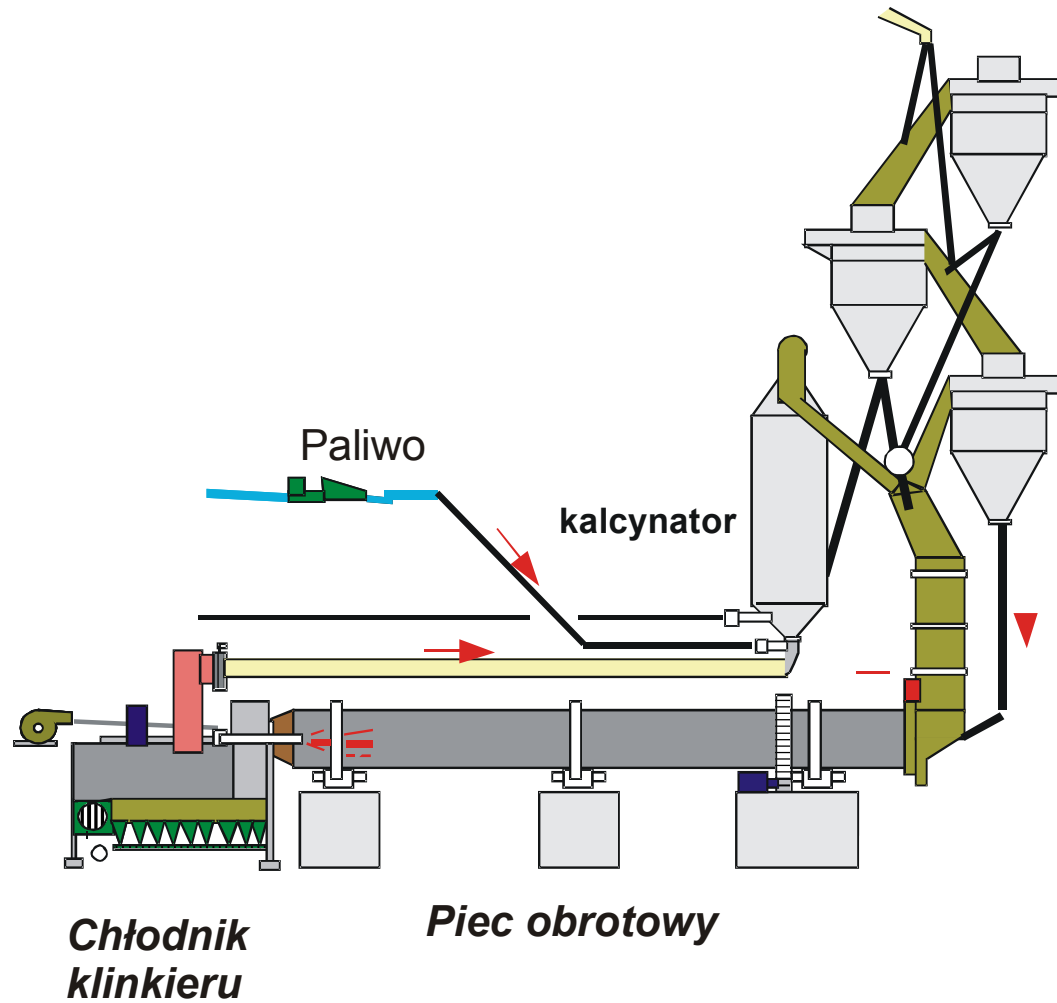
strefa suszenia	-	do 100 °C
strefa podgrzewania i rozkładu materiałów ilastych	-	100-600 °C
strefa kalcynacji, czyli rozkładu węglanów	-	600-1250 °C
strefa spiekania	-	1250-1450-1250 °C
strefa chłodzenia	-	1250-800 °C



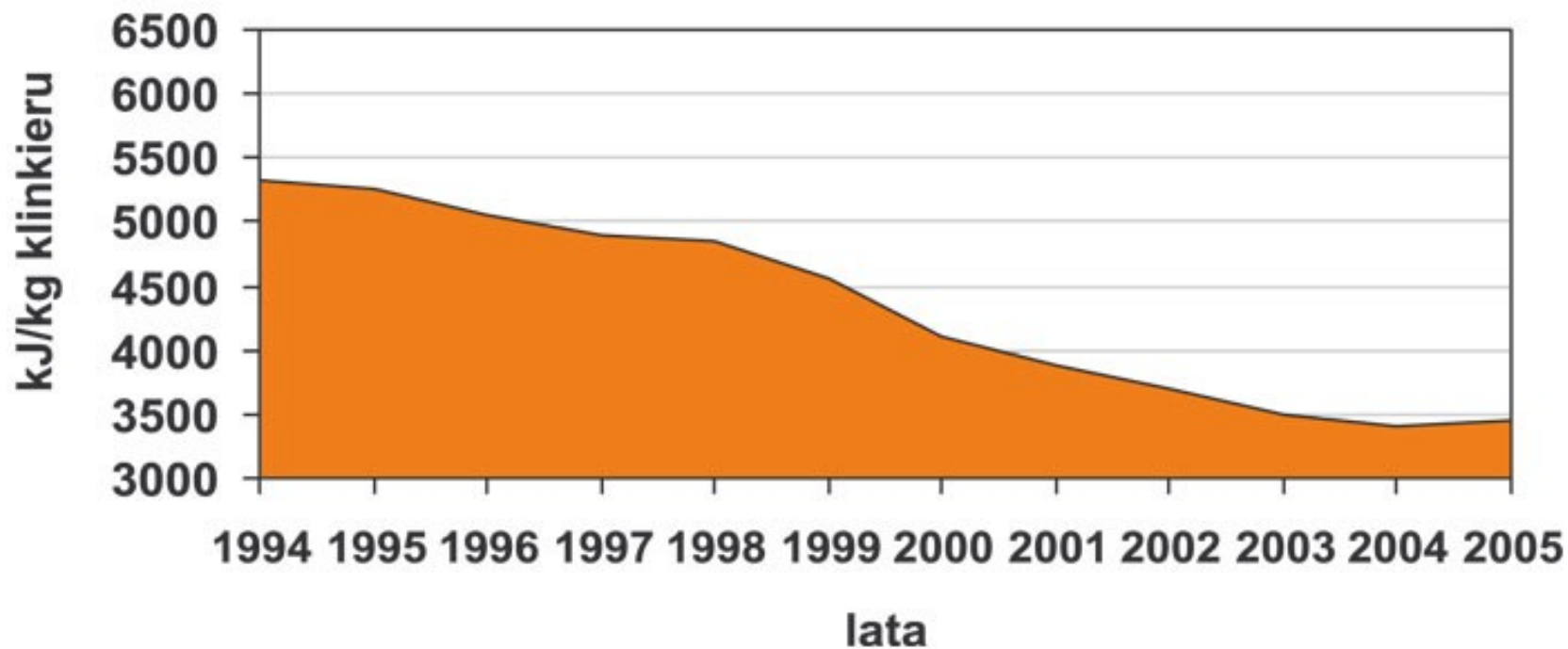
Temperatura gazów i czas przebywania materiału i gazów w piecu cementowym.



Węzeł wypalania i chłodzenia klinkieru w metodzie „suchej”



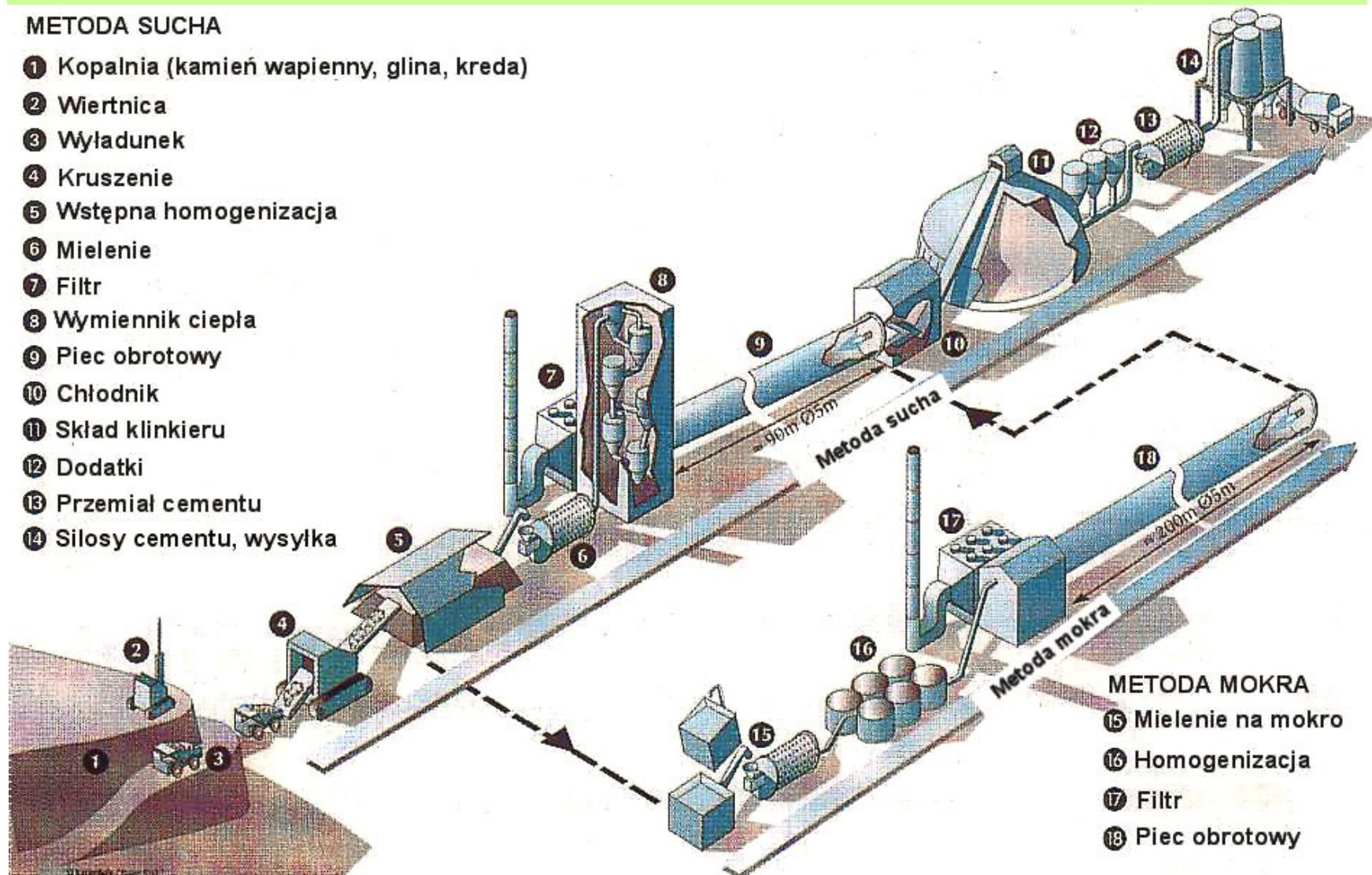
Zużycie ciepła na wypał klinkieru w latach 1994-2005



Porównanie metod produkcji cementu (1)

METODA SUCHA

- 1 Kopalnia (kamień wapienny, glina, kreda)
- 2 Wiertnica
- 3 Wyładunek
- 4 Kruszenie
- 5 Wstępna homogenizacja
- 6 Mielenie
- 7 Filtr
- 8 Wymiennik ciepła
- 9 Piec obrotowy
- 10 Chłodnik
- 11 Skład klinkieru
- 12 Dodatki
- 13 Przemiał cementu
- 14 Silosy cementu, wysyłka



METODA MOKRA

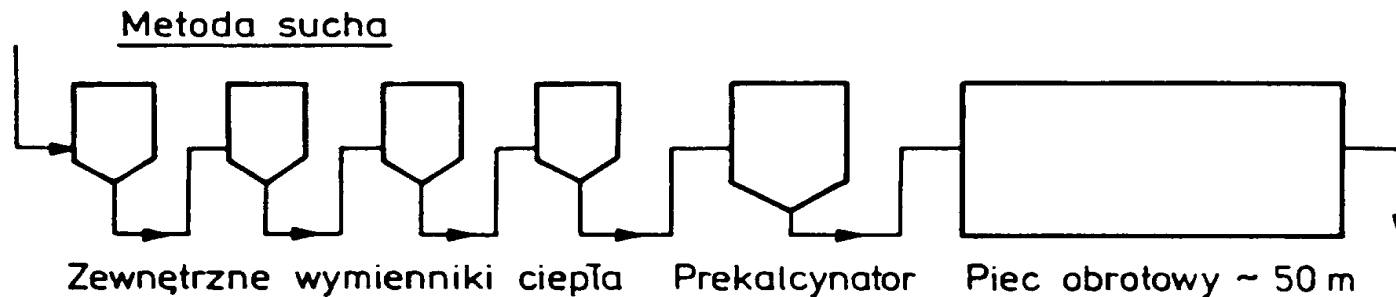
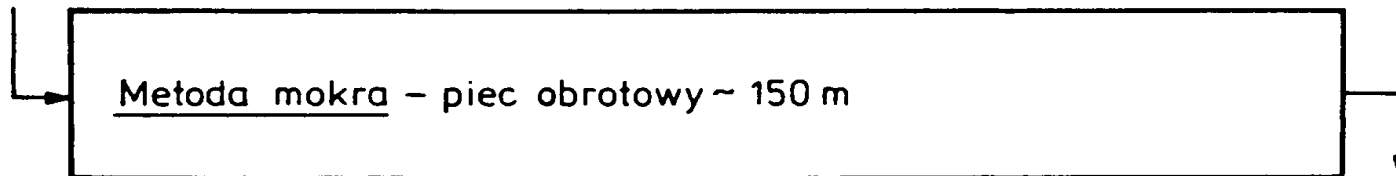
- 15 Mielenie na mokro
- 16 Homogenizacja
- 17 Filtr
- 18 Piec obrotowy

Porównanie metod produkcji cementu (2)

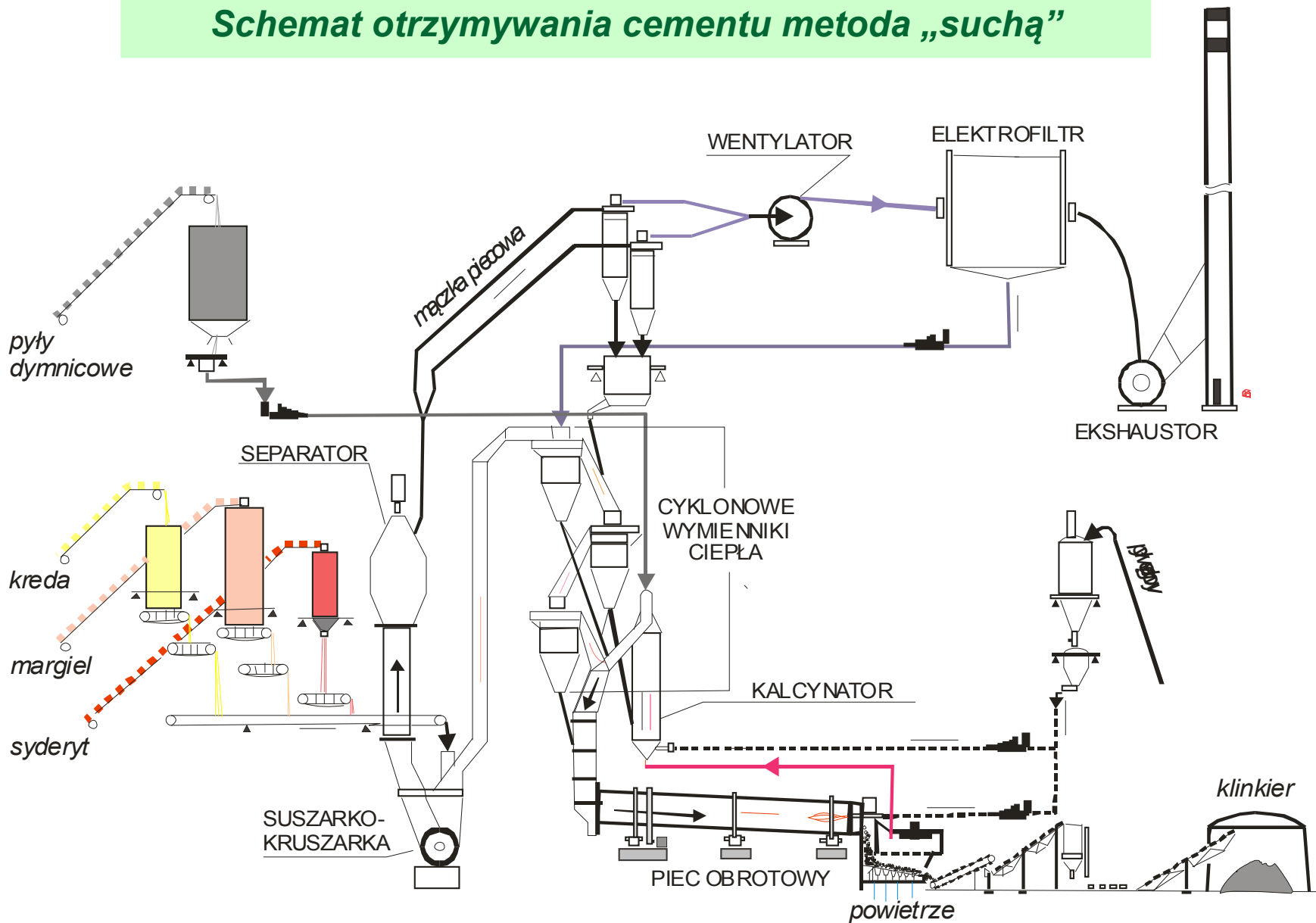
	<i>metoda mokra</i>	<i>metoda sucha</i>
<i>rozdrabnianie głębokie surowca</i>	<i>młyny kulowe – mielenie na mokro</i>	<i>kruszarko-suszarka</i>
<i>homogenizacja materiału</i>	surowce: brak mieszanina: baseny szlamu	surowce: homogenizacja na pryzmie mączka: wymienniki cyklon.
<i>korekcja składu – sporządzanie wsadu</i>	<i>zbiorniki korekcyjne szlamu (kontrolowane zestawianie składu szlamu ze zbiorników)</i>	<i>kontrolowane dozowanie składników (wagi)</i>
<i>transport materiału wsadowego</i>	<i>hydrauliczny</i>	<i>pneumatyczny</i>
<i>rozdrabnianie i transportu</i>	<i>metoda łatwiejsza zaleta!</i>	<i>trudniejsza; specjalne rozwiązania skutecznej separacji fazy nośnej (powietrza) wada !</i>
<i>energochłonność metody</i>	<i>duża (konieczność odparowania wody wada !)</i>	<i>energia jedynie na podgrzanie surowców zaleta!</i>
<i>czasochłonność</i>	<i>duża</i>	<i>mała</i>
<i>gabaryty urządzeń</i>	<i>duże</i>	<i>małe</i>
<i>wydajność z jedn. objętości instalacji</i>	<i>mała</i>	<i>duża</i>

Porównanie metod produkcji cementu (3)

Strefa technologiczna				
Dehydratacja	Wypalanie- -kalcynacja	Klinkieryzacja	Chłodzenie	
Podstawowe przemiany				
Ogrzewanie; suszenie (desorpcja wody)	Rozkład surowców: gliny → SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 wapień → CaO	Synteza produktów		Krystalizacja
		C_2S ; C_3A ; C_4AF i produkty pośrednie; faza ciekła	C_3S	

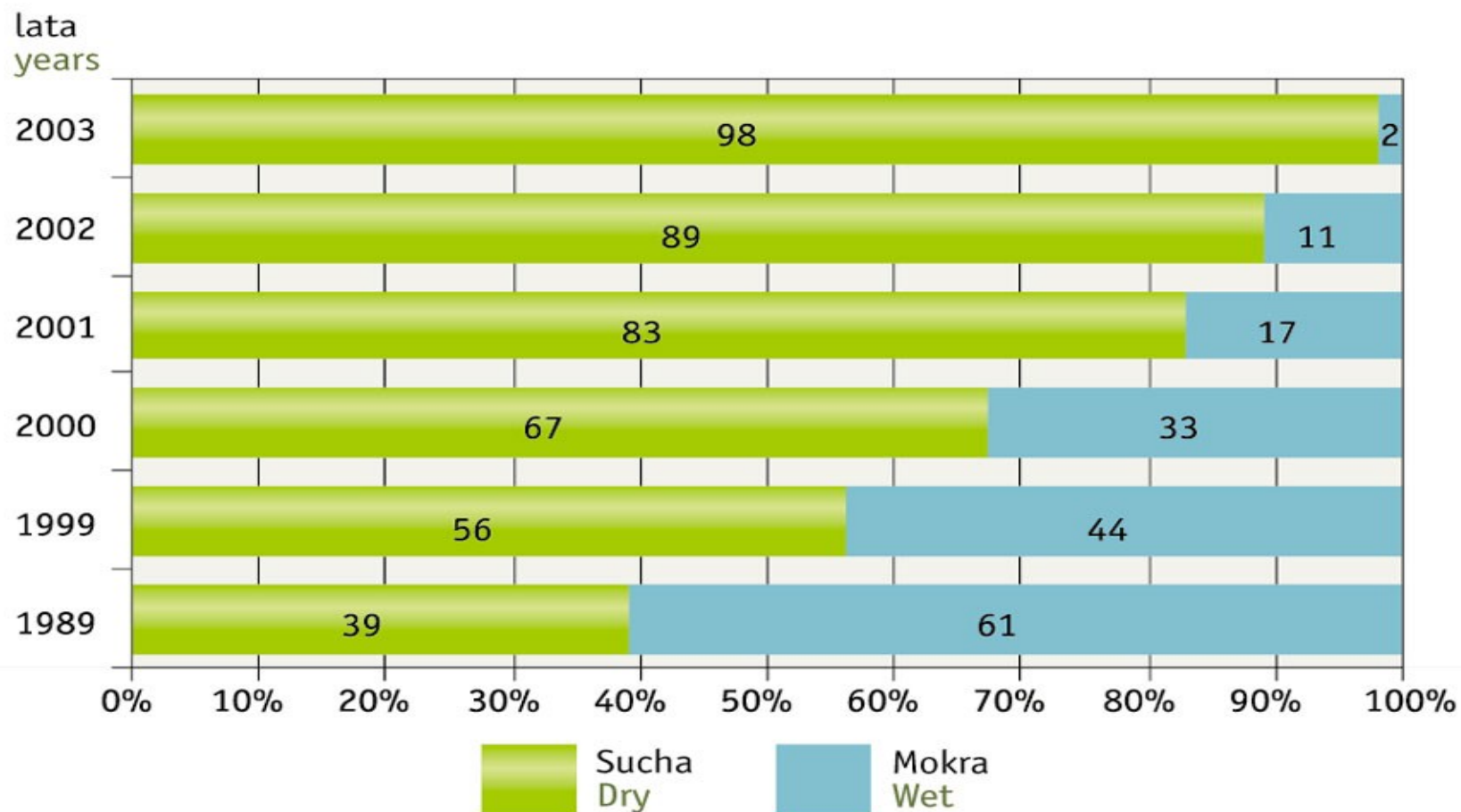


Schemat otrzymywania cementu metoda „suchą”



Schemat produkcji cementu metodą suchą (Cementownia "Chełm III")

Udział metody mokrej i suchej w produkcji klinkieru w Polsce



Polska norma dla cementów powszechnego użytku: PN-EN 197-1:2002

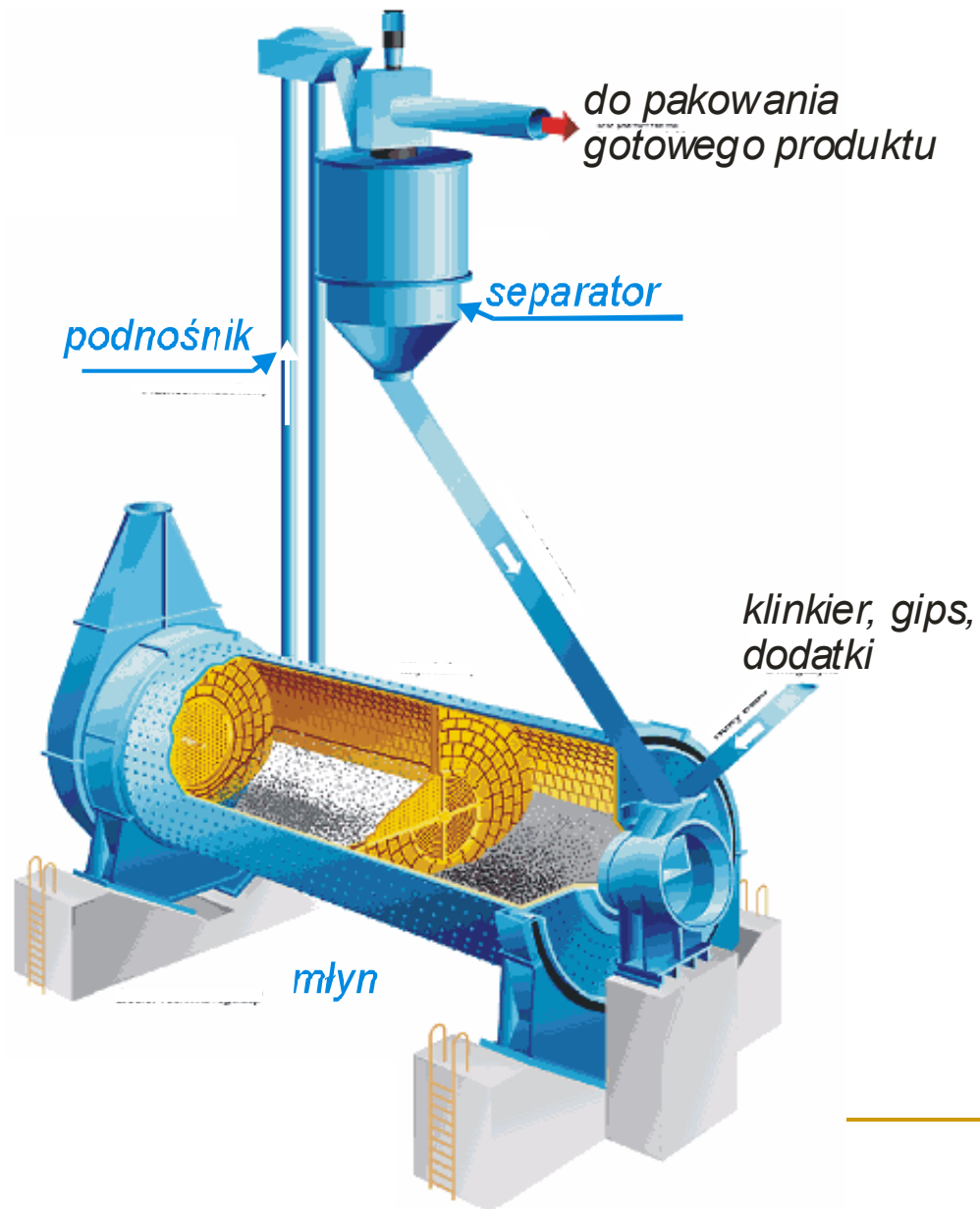
Główne rodzaje	Nazwy 27 wyrobów (rodzajów cementu powszechnego użytku)	Symbol	Skład (udział w procentach masy ^a)										Składniki drugorzędne	
			Składniki główne											
			klinkier	żużel wielkopieczowy	pył krzemionkowy	pucolana		popiół lotny		łupek palony	wapień			
						naturalna	naturalna wypalana	krzemionkowy	wapienny		L	LL		
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	cement portlandzki	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	cement portlandzki żużlowy	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	cement portlandzki krzemionkowy	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	cement portlandzki pucolanowy	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
	cement portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
	cement portlandzki łupkowy	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
	cement portlandzki wapienny	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	cement portlandzki wieloskładnikowy ^c	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →										0-5
		CEM II/B-M		← 21-35 →										0-5
	CEM III	cement hutniczy	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	cement pucolanowy ^c	CEM IV/A	65-89	-	← 11-35 →				-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	← 36-55 →				-	-	-	0-5		
CEM V	cement wieloskładnikowy ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	← 18-30 →							0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	← 31-50 →							0-5	

^a Wartości w tablicy odnoszą się do sumy składników drugorzędnych.

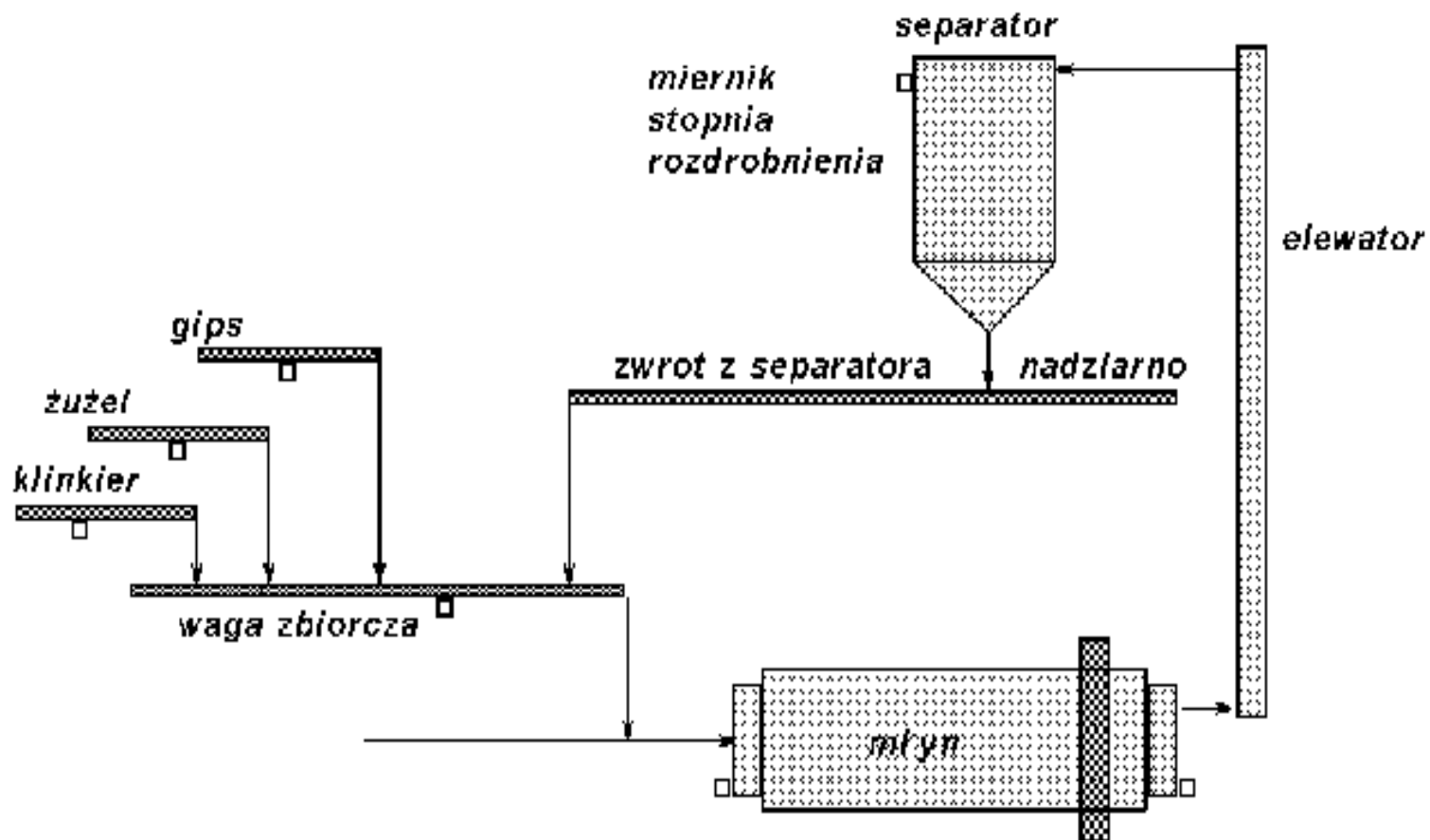
^b Udział pyłu krzemionkowego jest ograniczony do 10%

^c W cementach portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A-M i CEM II/B-M, w cementach pucolanowych CEM IV/A i CEM IV/B i w cementach wieloskładnikowych CEM V/A i CEM V/B – główne składniki inne niż klinkier należy deklorować poprzez oznaczenie cementu.

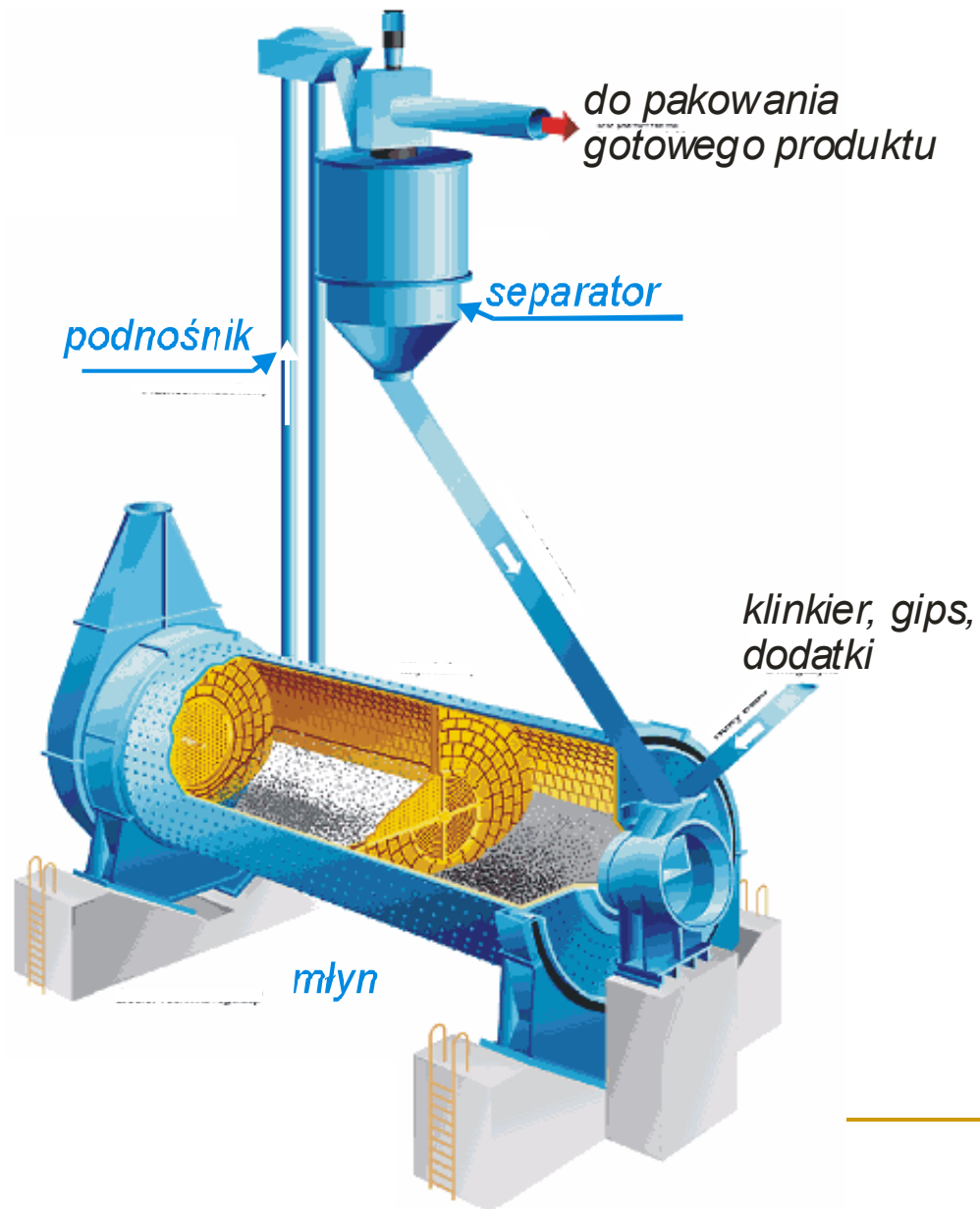
Mielenie klinkieru z dodatkami

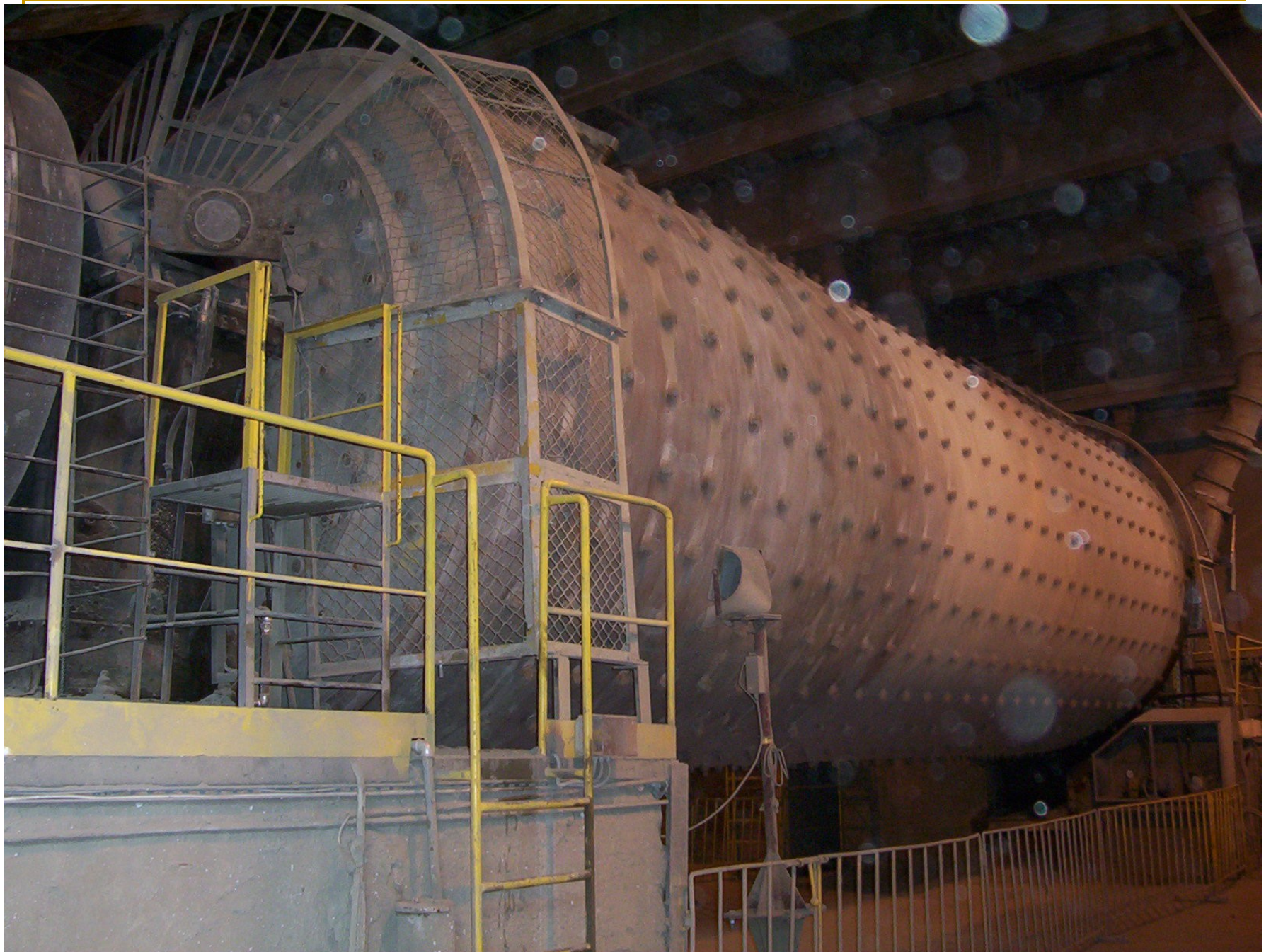


Schemat funkcjonowania węzła otrzymywania gotowego cementu

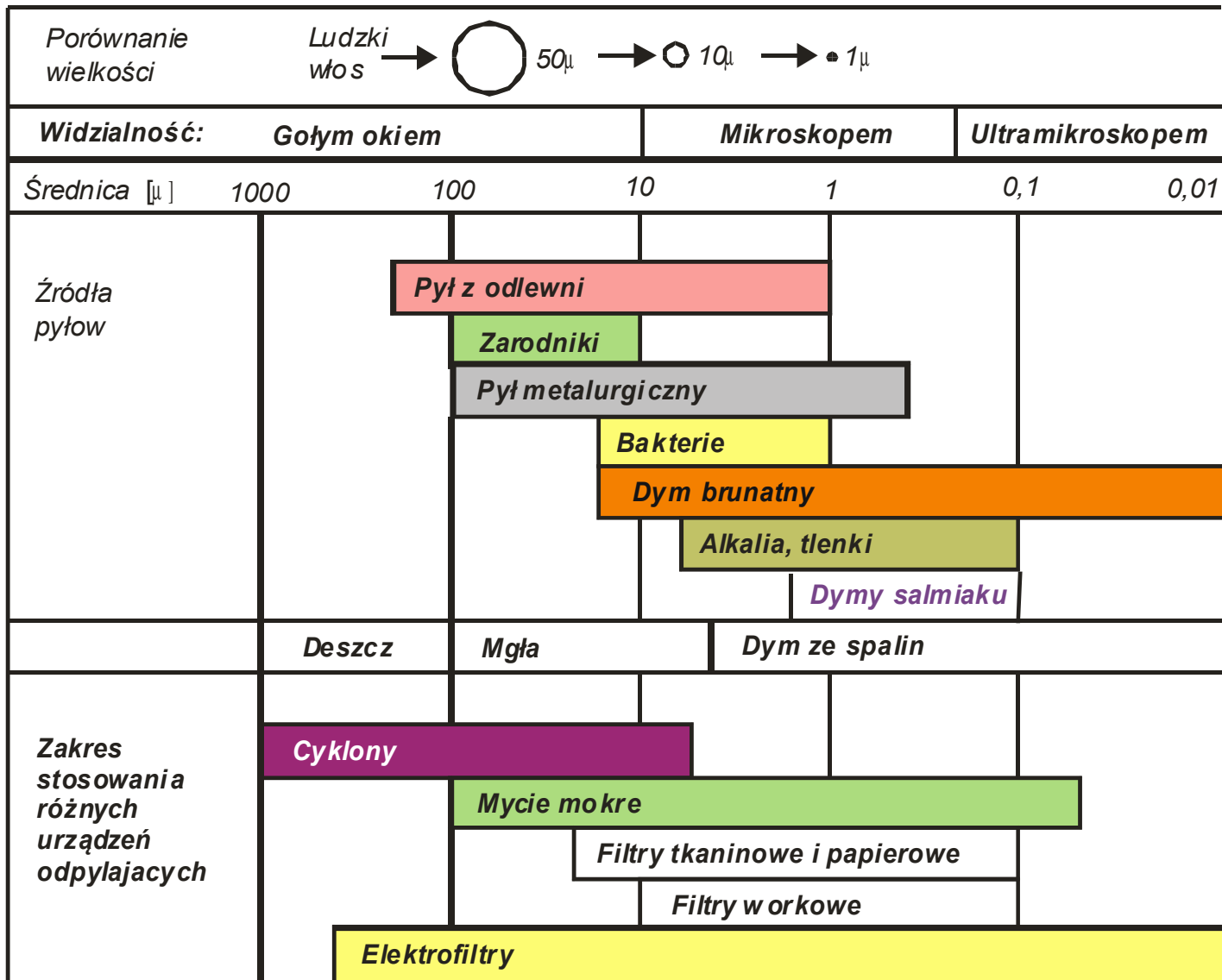


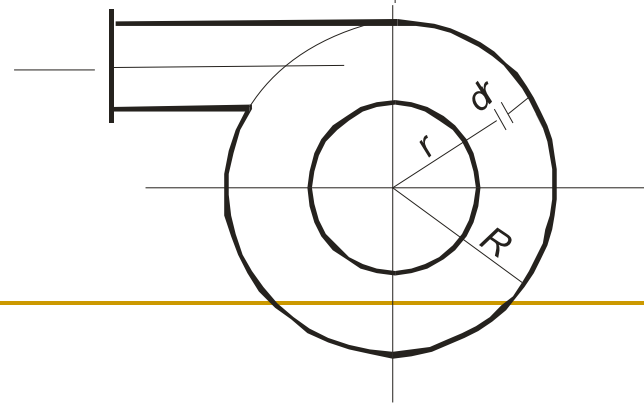
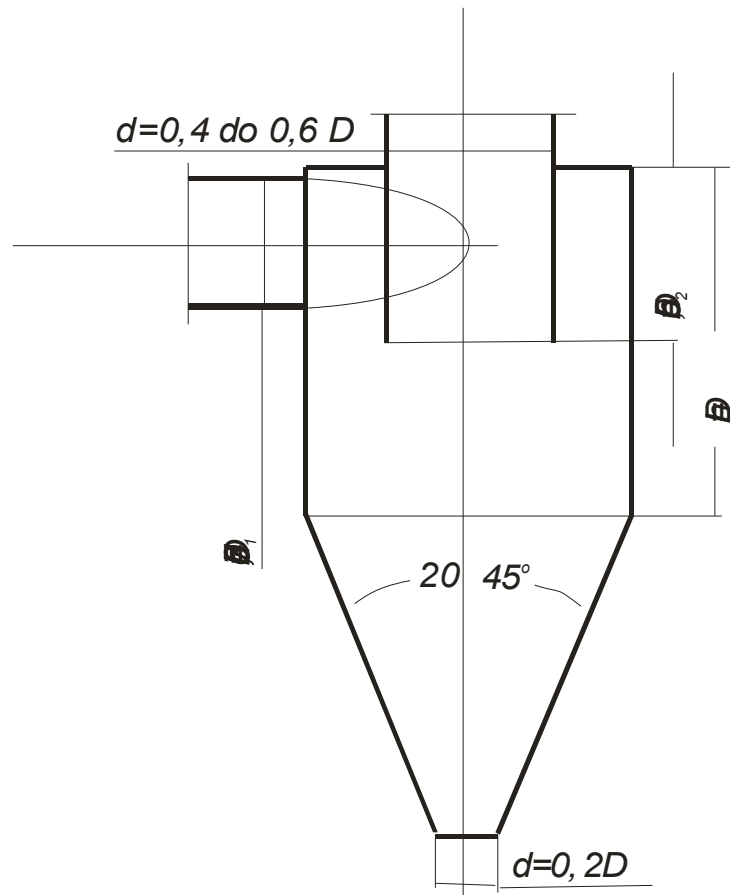
Mielenie klinkieru z dodatkami



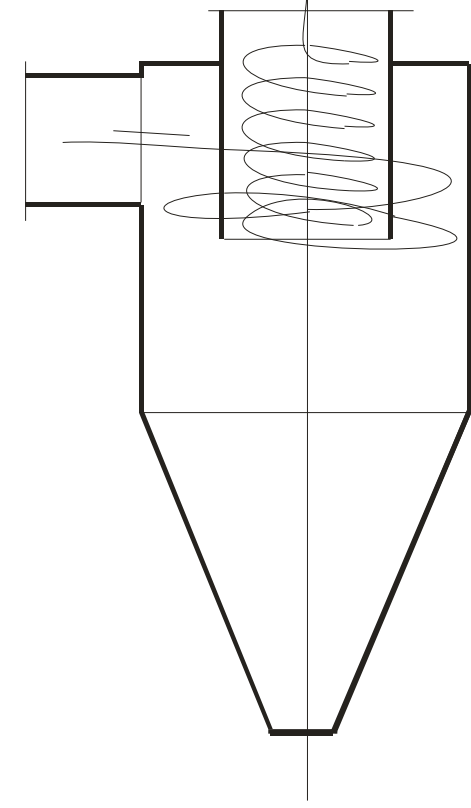


Możliwości odpylania gazów



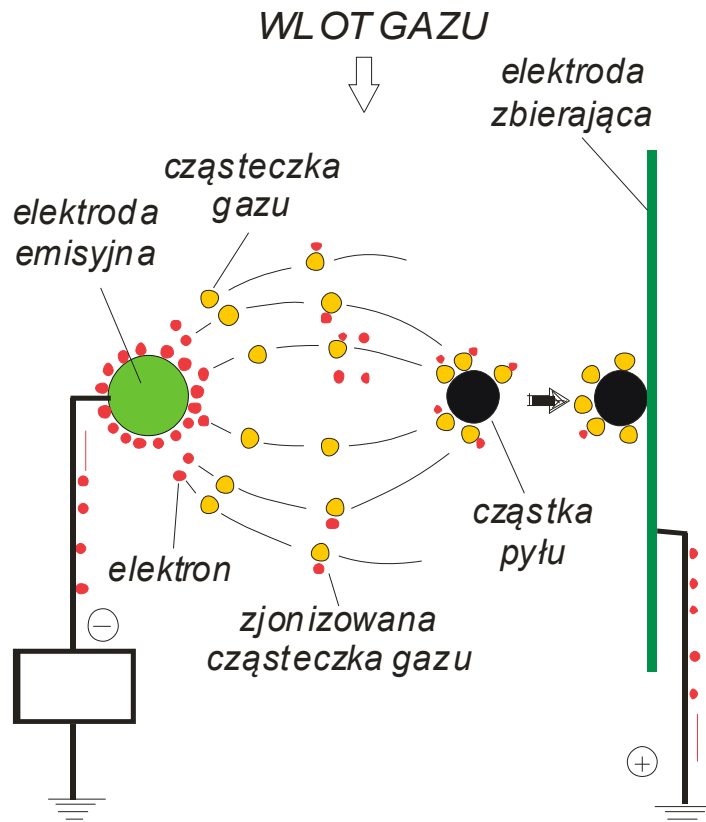


gaz
zapyłony

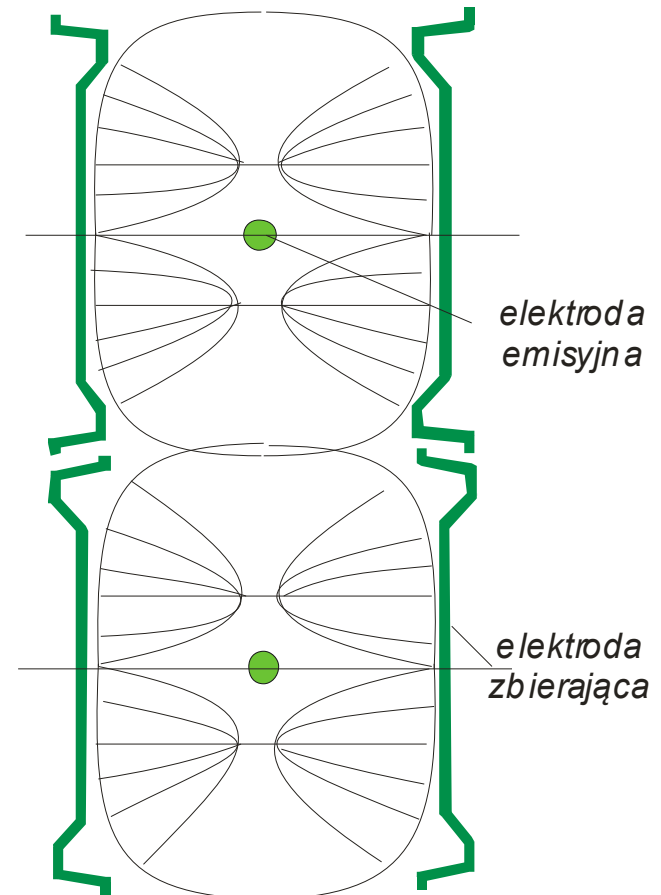


gaz odpyłony

Elektrofiltr – zasada działania



Schemat usuwania pyłów w elektrofiltrze



Pole elektryczne pomiędzy elektrodami

Elektrofiltr – widok ogólny

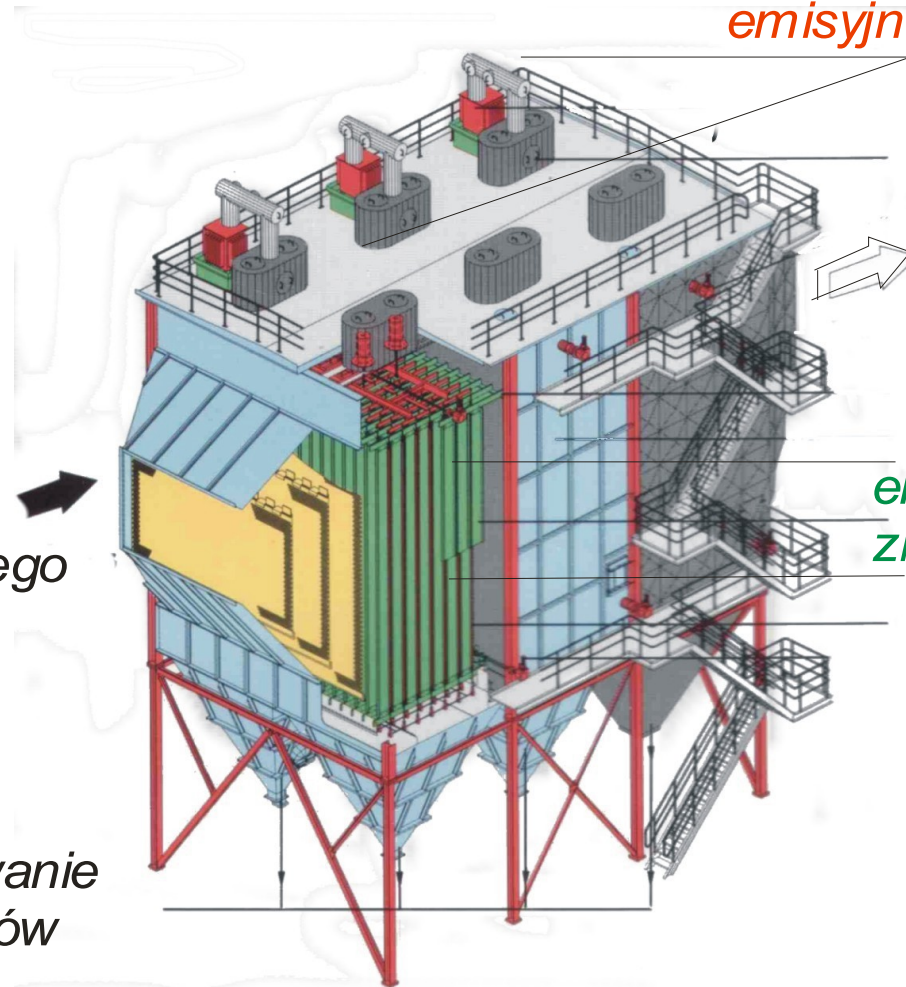
elektrody
emisyjne

wylot gazu
oczyszczonego

wlot gazu
zanieczyszczonego

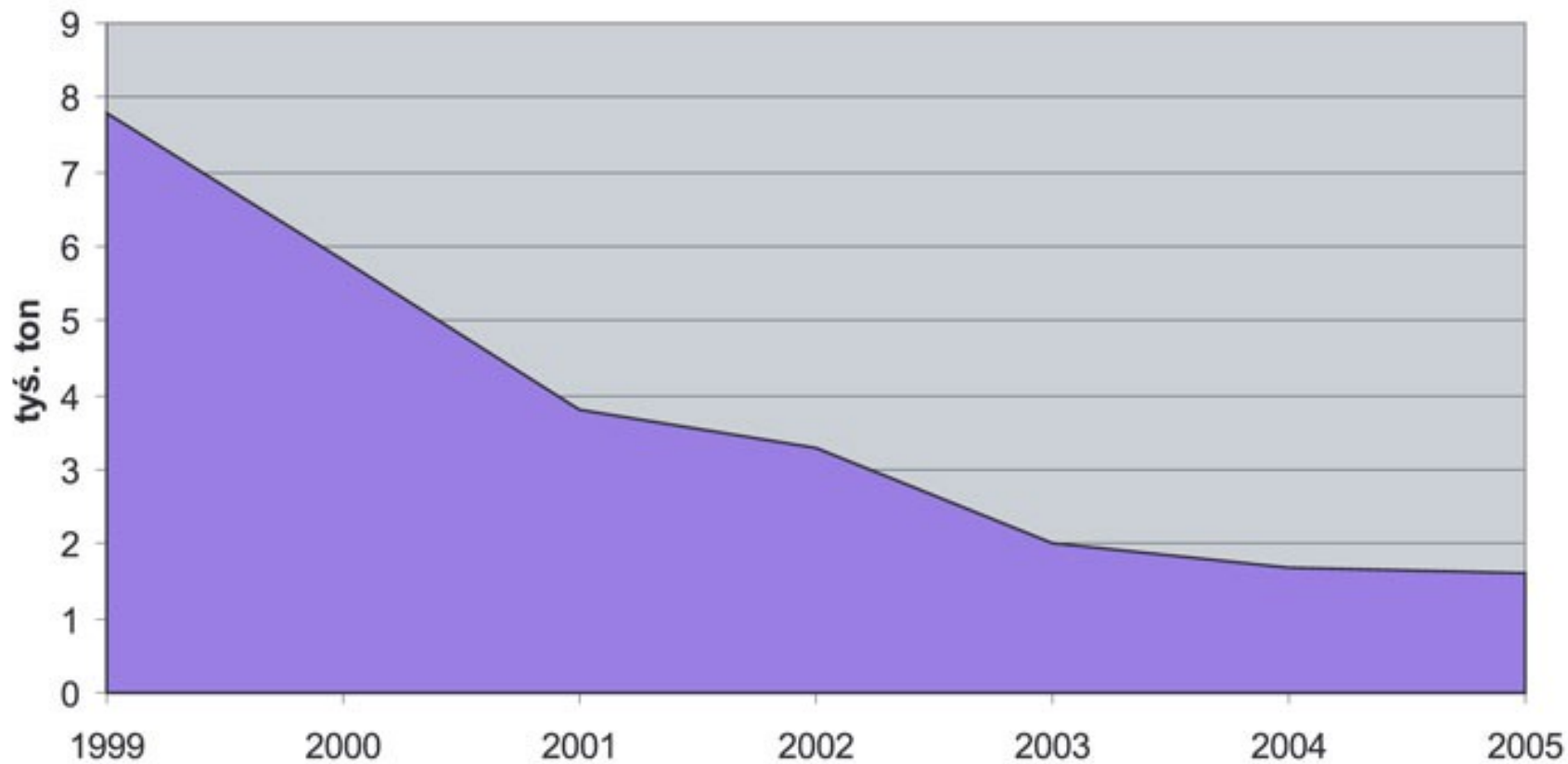
elektrody
zbiorcze

usuwanie
pyłów

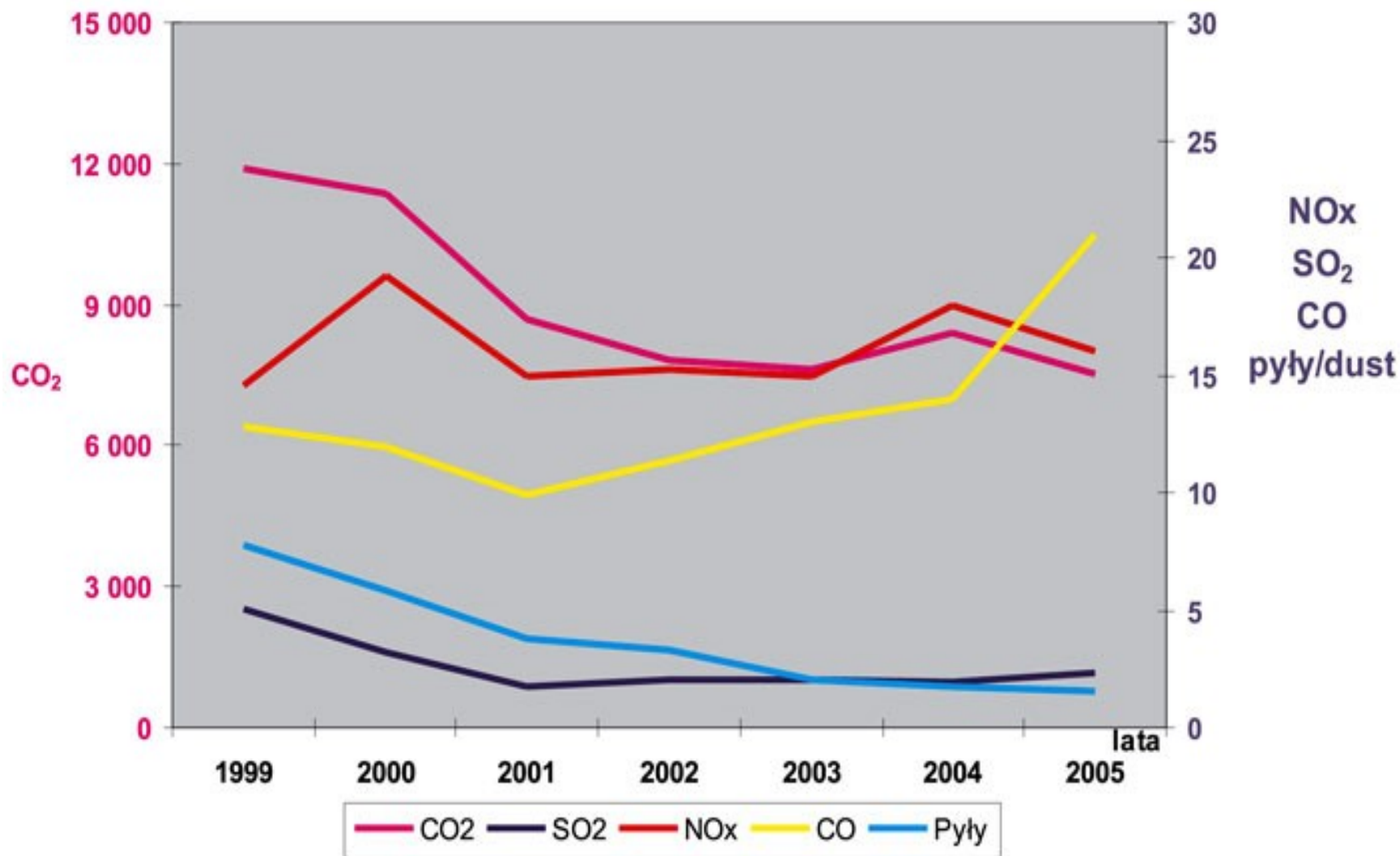


Elektrofiltr

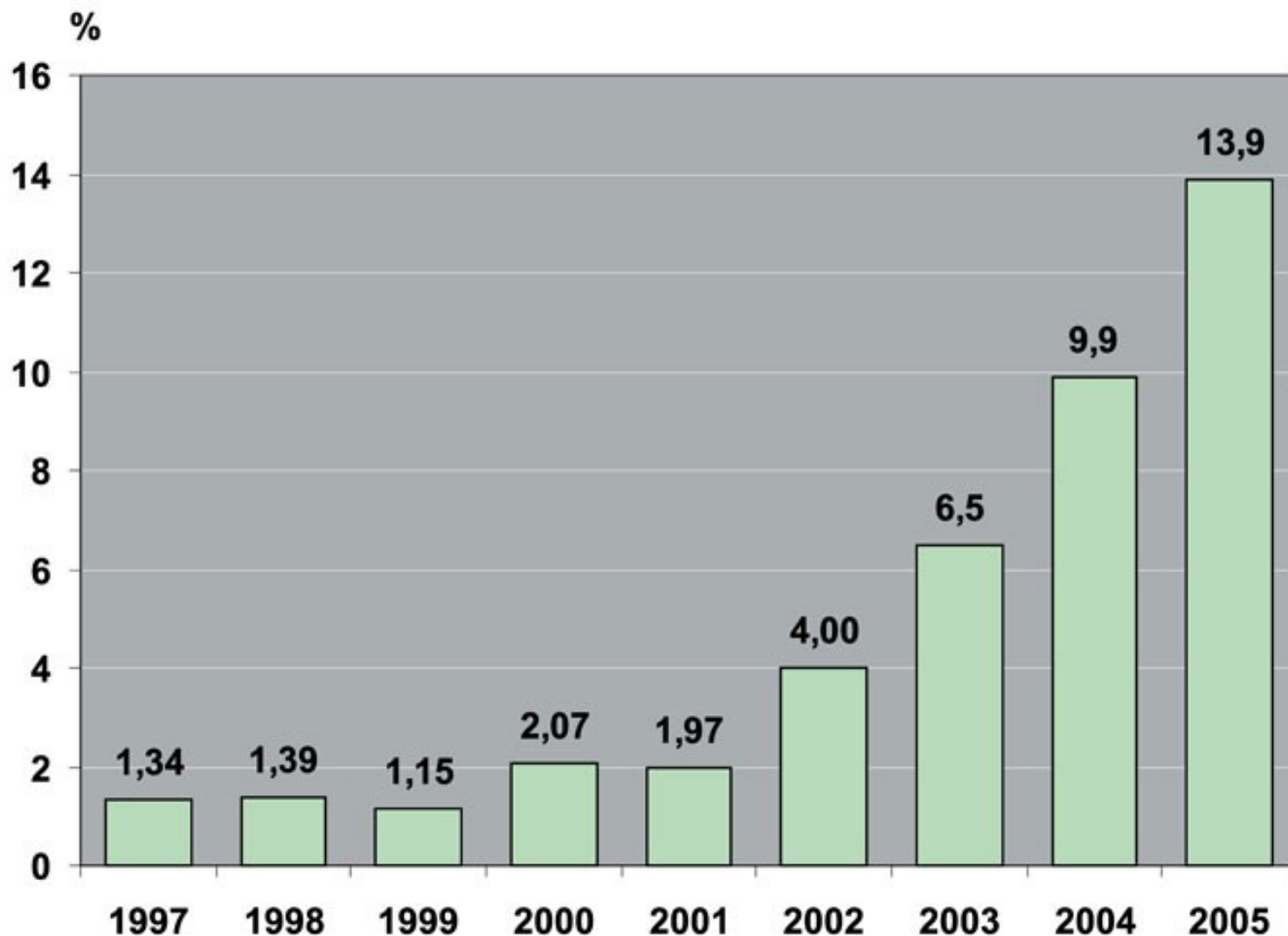
Emisja pyłu z przemysłu cementowego w latach 1999-2005



Emisje z przemysłu cementowego w latach 1999-2005



Uzysk ciepła z paliw alternatywnych w przemyśle cementowym w Polsce w latach 1997-2005 [%]



Składniki cementu:

alit Ca_3SiO_5 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \mathbf{C}_3\mathbf{S}$), decyduje o szybkim wzroście wytrzymałości początkowej i stopniowym wzroście wytrzymałości po upływie czasu – **najważniejszy składnik (zaw. >50%)**

belit Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \mathbf{C}_2\mathbf{S}$),

celit $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \mathbf{C}_3\mathbf{A}$) *najszybciej reaguje z wodą*

brownmilleryt - ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - \mathbf{C}_4\mathbf{AF}$)

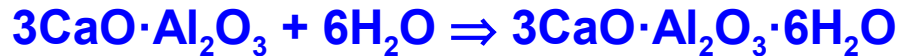
oraz inne:

$\mathbf{C}_3\mathbf{S}_2$ (rankinit), \mathbf{CS} (wolastonit), $\mathbf{C}_5\mathbf{A}_3$, \mathbf{CA} , $\mathbf{C}_3\mathbf{A}_5$, $\mathbf{C}_2\mathbf{F}$,

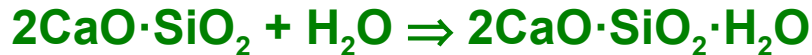
Wiązanie cementu (1)

Wiązanie cementu polega na hydratacji składników cementu oraz reakcjach wtórnych zainicjowanych hydratacją:

Celit – C_3A ($Ca_3Al_2O_6$; reaguje najszybciej)



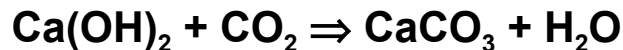
Belit – C_2S (Ca_2SiO_4)



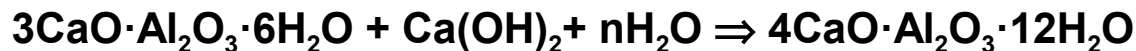
Alit – C_3S (Ca_3SiO_5)



Wodorotlenek wapnia reaguje z CO_2



oraz z uwodnionym celitem

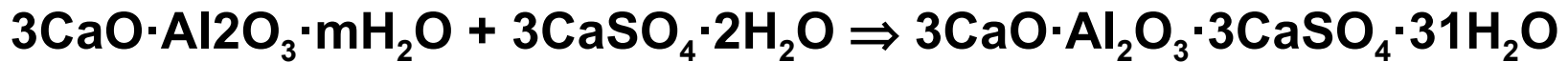


Brownmilleryt – C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)



Wiązanie cementu (2)

*Regulacja czasu wiązania (przez dodatek gipsu) polega na reakcji uwodnionych związków **celitu** z gipsem i tworzeniu soli Candlota:*

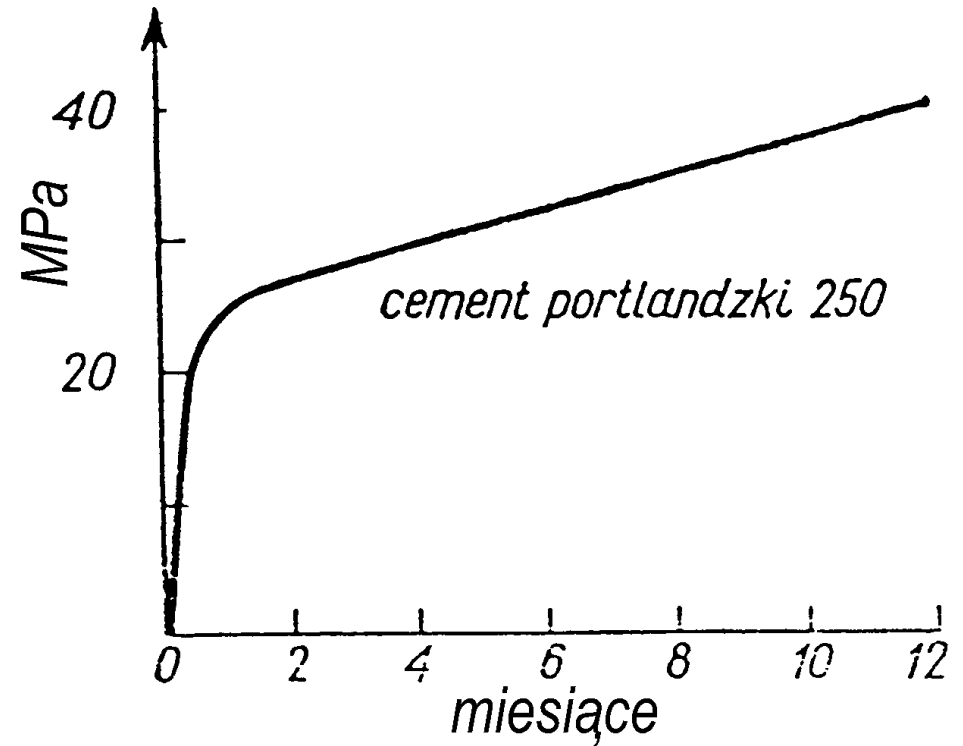
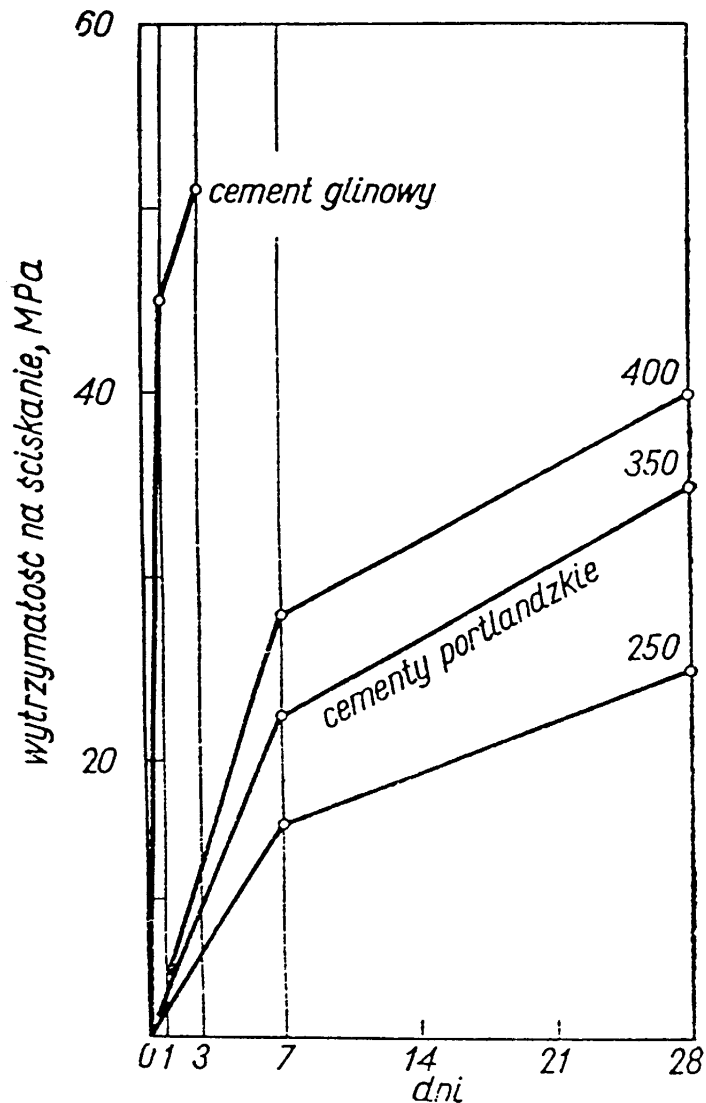


sól Candlota

Etapy wiązania cementu:

- **rozpuszczenie** w wodzie związków rozpuszczalnych,
- **hydratacja** składników z utworzeniem pierwotnej fazy w stanie koloidalnym - powstawanie plastycznej masy,
- **krystalizacja** produktów hydratacji - twardnienie plastycznej masy (wzrost i wzajemne przerastanie kryształów).

Wiązanie cementu (3)



Przebieg trwania cementsów
portlandzkiego i glinowego

cement:piasek = 1:3

Cementownia „Chełm III”



Cementownia „Chełm III”





Cementownia Ożarów





