

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania możliwości termicznego wzbogacania minerałów ilastych w warstwie fluidalnej

*Research on the possibilities of thermal enrichment of clay
raw minerals in the fluidized bed*

mgr inż. Katarzyna Kaczyńska

Promotor pracy: dr hab. inż. Piotr Pełka, prof. PCz

Częstochowa, 2023

Podziękowania

*Serdeczne podziękowania kieruję do mojego promotora
Pana dr. hab. inż. Piotra Pełki, prof. PCz –
za pomoc w przygotowywaniu rozprawy, cenne rady
oraz życzliwość podczas kilkuletniej opieki naukowej
w trakcie studiów inżynierskich, magisterskich i doktoranckich.*

*Dziękuję pracownikom Katedry Maszyn Ciepłych oraz doktorantom –
za życzliwość oraz wszelką pomoc.*

*Pragnę jeszcze osobno wyrazić wdzięczność Mężowi,
który w tym samym czasie dzielił ze mną trud przygotowania
swojej rozprawy doktorskiej –
za zrozumienie i cierpliwość.*

*W tym miejscu chciałbym również uhonorować pamięć o
śp. Panu mgr inż. Andrzeju Pytlińskim, dziękując –
za owocną współpracę, jego życzliwość oraz cenne sugestie.
Zawsze chętnie dzielił się swoją ogromną wiedzą.*

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	6
1 Przegląd literatury	7
1.1 Surowce ilaste	7
1.1.1 Kaolin	10
1.1.2 Iły barwnie wypalające się	12
1.1.3 Smektyty	15
1.1.4 Wermikulyty	16
1.2 Przeróbka i wzbogacanie surowców ilastych na przykładzie kaolinu i iłów ceramicznych	17
1.2.1 Podstawowe operacje przeróbki kopalin	17
1.2.2 Operacje wzbogacania materiałów ilastych	19
1.3 Parametry kalcynacji różnych surowców ilastych i jej produkty	23
1.3.1 Proces kalcynacji surowców ilastych na przykładzie kaolinitu	25
1.3.2 Zastosowanie kalcynacji surowców ilastych	30
1.4 Technologie kalcynacji surowców ilastych	32
1.4.1 Piece szybowe	33
1.4.2 Piece obrotowe	36
1.4.3 Nowe technologie kalcynacji surowców ilastych	40
2 Tezy pracy	47
3 Cel i zakres pracy	49
4 Eksperymentalne badania możliwości kalcynowania granulowanego wzbogaconego materiału ilastego w warstwie fluidalnej	51
4.1 Materiał badawczy	51
4.1.1 Proces granulacji wzbogaconego materiału ilastego	51
4.1.2 Charakterystyka materiału badawczego	54
4.1.3 Metodyka analizy technicznej oraz ziarnowej surowców ilastych	55
4.1.4 Analiza chemiczna oraz techniczna materiałów ilastych	57
4.1.5 Analiza ziarnowa materiałów ilastych	58
4.2 Wyznaczenie parametrów procesu fluidyzacji materiałów ilastych	67

4.3	Badania możliwości procesu fluidyzacji granulatów ilastych w temperaturze otoczenia _____	70
4.3.1	Metodyka badań _____	70
4.3.2	Wyniki badań fluidyzacji materiału ilastego w temperaturze otoczenia ____	74
4.4	Badania możliwości procesu kalcynacji granulowanego materiału ilastego w warstwie fluidalnej _____	76
4.4.1	Metodyka badawcza _____	76
4.4.2	Wyniki wstępnych badań kalcynacji _____	78
4.5	Badania kalcynacji fluidalnej granulatów ilastych w reaktorze fluidalnym ____	79
4.5.1	Metodyka badań _____	80
4.5.2	Wyniki badań kalcynacji fluidalnej wybranych materiałów ilastych w reaktorze fluidalnym _____	82
5	Badania wpływu wilgotności granulowanego materiału ilastego na proces kalcynacji fluidalnej _____	96
5.1	Charakterystyka materiału badawczego _____	97
5.2	Parametry fluidyzacji _____	100
5.3	Badania fluidyzacji materiału typu B w temperaturze otoczenia _____	101
5.3.1	Metodyka badawcza _____	101
5.3.2	Wyniki badań fluidyzacji materiału B w temperaturze otoczenia _____	104
5.4	Badania procesu kalcynacji fluidalnej surowca ilastego typu B o różnej zawartości wilgoci _____	105
5.4.1	Metodyka badawcza _____	105
5.4.2	Wyniki badań eksperymentalnych kalcynacji fluidalnej materiału typu B	109
6	Badania eksperymentalne kalcynacji fluidalnej w reaktorze zasilanym paliwem węglowym _____	120
6.1	Metodyka badań _____	124
6.1.1	Charakterystyka wybranego materiału ilastego _____	127
6.1.2	Charakterystyka wybranych paliw węglowych _____	127
6.1.3	Obliczenia bilansu cieplnego dla procesu kalcynacji _____	129
6.1.4	Obliczenia zapotrzebowania na paliwo i powietrze do fluidalnej kalcynacji materiału ilastego w temperaturze 850°C _____	131
6.2	Wyniki badań eksperymentalnych kalcynacji fluidalnej w reaktorze zasilanym paliwem węglowym _____	132
7	Wnioski _____	144

Wykaz tabel	148
Wykaz ilustracji	150
Literatura	155
Summary	165
Streszczenie	168

WPROWADZENIE

Już w czasach prehistorycznych skały ilaste jako odmiany kopalin występujące powszechnie w przyrodzie były w różny sposób wykorzystywane przez człowieka. W mezolicie około 8 tys. lat p.n.e. na Bliskim Wschodzie i w Europie Południowej pojawiły się pierwsze wyroby i naczynia wykonane z gliny.

Początkowe zainteresowanie oraz dalsze wykorzystanie praktyczne wzbudziła specyficzna właściwość kopalin ilastych. Niektóre kopaliny ilaste bowiem w stanie naturalnym, a inne pod wpływem wody stają się plastyczne. Ta unikalna cecha umożliwiła nadawanie im różnych, a z czasem pożądanych kształtów oraz ich utrwalenie poprzez wypalanie. W ten sposób zaczęto z kopalin ilastych wytwarzać wyroby o znaczeniu użytkowym, głównie przedmioty gospodarstwa domowego. Jednakże w miarę rosnących zastosowań praktycznych oraz zdobyczy naukowo-badawczych wykazano też inne właściwości surowców ilastych m. in. ogniotrwałe, chłonne, katalityczne. Pozwoliło to na ich coraz szersze wykorzystanie w nowych technologiach tj. ceramika ogniotrwała, odlewnictwo, inżynieria budowlana, chemia, farmacja, ochrona środowiska.

W miarę upływu czasu eksploatawanie kopalin ilastych oraz ich wykorzystanie nabrały charakteru przemysłowego [1-6].

1 PRZEGLĄD LITERATURY

1.1 SUROWCE ILASTE

Surowce ilaste to surowce, których głównymi składnikami mineralnymi są minerały ilaste. Skały ilaste mogą być definiowane w ujęciu geologicznym oraz petrograficznym. W ujęciu geologicznym są skałami osadowymi pochodzenia sedymentacyjnego lub wietrzeniowego. Według definicji petrograficznej skałę nazywa się ilastą, jeśli skład granulometryczny zawiera ponad 50% frakcji pelitowej, tj. o uziarnieniu poniżej 0,01 mm. Skały ilaste są powszechne w częściach skorupy ziemskiej objętych procesami wietrzenia (głównie chemicznego) w warunkach umiarkowanego klimatu [1-3].

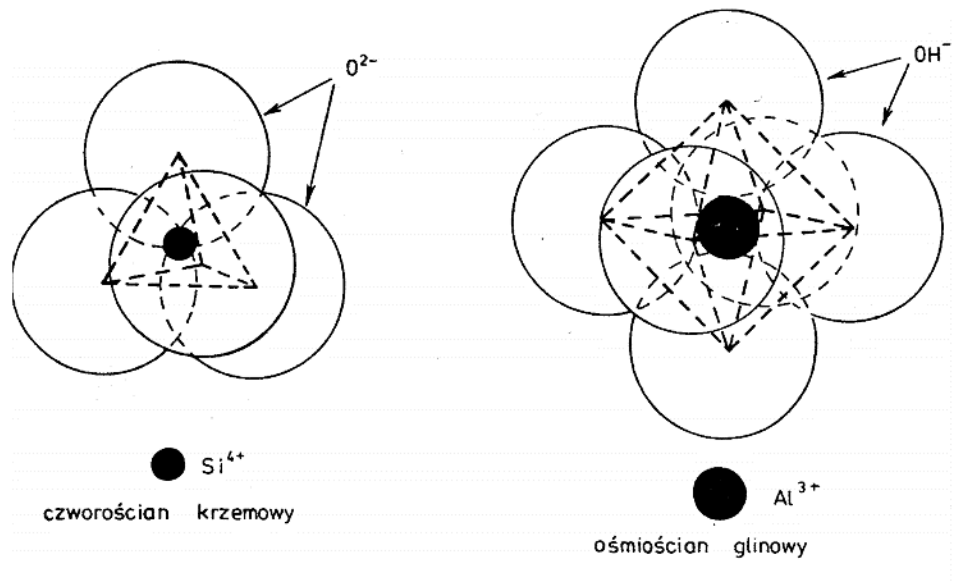
Minerały ilaste obejmują głównie krzemiany i glinokrzemiany warstwowe, zawierające w warstwie oktaedrycznej jony glinu i magnezu oraz rzadziej żelaza i innych metali [4].

Systematyka krzemianów i glinokrzemianów jest oparta na ich właściwościach krystalochemicznych, tj. na budowie sieci krystalicznej. Podstawowymi elementami strukturalnymi tej sieci są ułożone ściśle obok siebie 4 aniony tlenu oraz zawarty między nimi kation krzemu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ czyli tetraedr – czworościan foremny. Wewnątrz tetraedru w miejscu krzemu może występować także glin. Różnice ładunków wywołane podstawieniem Si^{4+} przez Al^{3+} kompensowane są przez podstawianie dodatkowych kationów. Krzemiany, w których część anionów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ zastąpiona jest anionami $[\text{AlO}_4]^{5-}$, określane są jako glinokrzemiany.

W sieci krystalicznej krzemianów występują też połączenia tlenowo-hydroksylo-glinowe, tworzące oktaedry (ośmiościany foremne). Zbudowane są one z sześciu jonów tlenowych lub hydroksylowych i znajdującego się w ich wnętrzu kationu glinu.

W zależności od wzajemnego układu warstw tetraedrów i oktaedrów (rys. 1 i 2) mogą one należeć do krzemianów:

- dwuwarstwowych o typie budowy 1:1, gdzie warstwa oktaedrów jest w sposób trwały i jednostronny połączona z warstwą tetraedrów,
- trójwarstwowych o typie budowy 2:1, gdzie warstwa oktaedrów zamknięta jest między dwoma warstwami tetraedrów zwróconych do siebie wierzchołkami [1-6].



Rys. 1. Budowa tetraedru i oktaedru [5]

Minerały ilaste dzielimy na [5]:

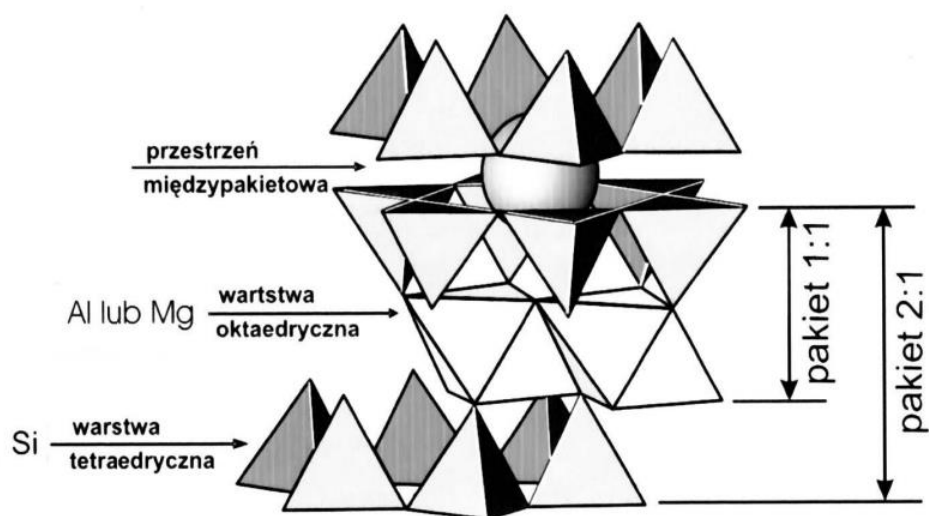
1. **dwuwarstwowe:**

- grupa kaolinitu (kandyty): kaolinit, hydrohaloizyt i dickit,

2. **trójwarstwowe:**

- grupa hydromik: illit i hydromuskowit,
- grupa montmorillonitu (smektyty): montmorillonit i beidellit,
- grupa wermikulitu: wermikulit.

3. **alofany** - formy bezpostaciowe, $\text{Al}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



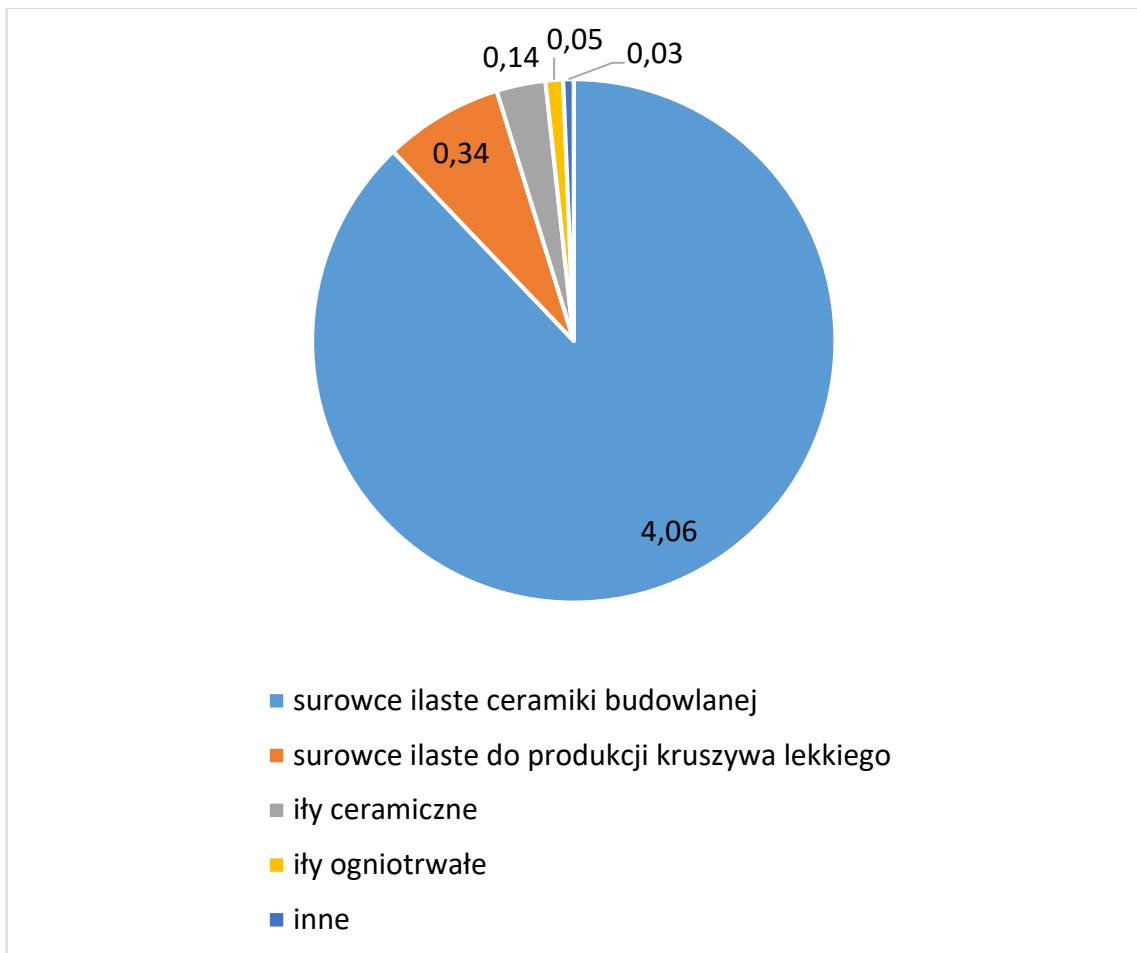
Rys. 2. Model struktury wewnętrznej minerałów ilastych wg. K. Bahranowskiego [6]

Przedstawiony na rys. 2 model budowy wewnętrznej minerałów ilastych sprawia, że morfologicznie przybierają one kształty cienkich blaszek. Budowa ta pozwala łatwo włączyć w ich strukturę cząsteczki wody, co odpowiada za istnienie specyficznej właściwości niektórych odmian skał ilastych, a mianowicie plastyczności. Dzięki niej można nadawać uzyskiwanym wyrobom dowolny kształt, który po wysuszeniu zostaje utrwalony. Przedstawiony mechanizm tłumaczy możliwość uzyskiwania zwłaszcza z niezdiagnozowanych odmian skał ilastych wyrobów ceramicznych i innych przedmiotów o różnym przeznaczeniu, w tym także budowlanych.

Ze względu na dominującą zawartość określonego minerału ilastego wyróżnia się następujące rodzaje surowców ilastych:

- surowce ilaste zasobne w kaolinit (kaoliny, iły kaolinitowe ogniotrwałe oraz białe i jasno wypalające się)
- iły barwnie wypalające się (iły kamionkowe, dla ceramiki budowlanej, szklawne, do produkcji kruszyw lekkich, do produkcji cementu) często o charakterze poliminerálnym, niekiedy z illitem jako głównym składnikiem,
- surowce ilaste zasobne w smektyty (bentonity, iły bentonitowe, iły montmorillonitowe),
- surowce zasobne w wermikulity.

Zasoby geologiczne złóż wybranych kopalin ilastych w Polsce na koniec 2021 roku pozostawały na poziomie 4,62 mld t- rys. 3.



Rys. 3. Zasoby wybranych surowców ilastych w Polsce, stan na koniec roku 2021 [7]

Blisko 90% zasobów kopalin ilastych przypada na kopaliny ceramiki budowlanej [1].

1.1.1 Kaolin

Złóża kaolinów są reprezentowane przez dwa główne typy genetyczne [1]:

- rezydualny (kaoliny pierwotne, które powstały na miejscu pierwotnej skały),
- osadowy, redeponowany (kaoliny wtórne, które powstały przez rozmycie zwietrzałej skały pierwotnej i przetransportowanie materiału skalnego oraz jego akumulacji w innym miejscu).

Geneza kaolin sięga górnej kredy i trzeciorzędu. Górnokredowe kaoliny stanowią słabo związane piaskowce o spoiwie kaolinitowym, powstałe w wyniku kaolinityzacji kwaśnych skał magmowych i metamorficznych, która rozwinęła się w Polsce na znacznym obszarze na przedpolu Sudetów. Procesy wietrzenia wieku trzeciorzędowego doprowadziły do powstania zwietrzelin kaolinowych o znacznej miąższości.

Złóża kaolinów należą do typu kaolinów rezydualnych lub redeponowanych, obszarowo związanych ze skałami macierzystymi. W obu przypadkach złoża lokalizują się w obszarach wymienionych masywów granitowych Strzegomia-Sobótka, Strzelina i niektóre rejony Gór Sowich i Gór Izerskich [1].

Według danych [7] geologiczne zasoby bilansowe surowców kaolinowych w Polsce na koniec 2021 r. wyniosły 226,12 mln t. Zasoby bilansowe dwóch eksploatowanych złóż wynoszą 53,09 mln t i stanowią 23,48% geologicznych zasobów bilansowych ogółem. W wyniku wydobycia, zasoby przemysłowe uległy zmniejszeniu i wyniosły w 2021 r. 45,05 mln t, co stanowi 85% geologicznych zasobów bilansowych złóż zagospodarowanych.

Kaolin to skała ilasta biała lub żółtawa, miękka, zbudowana głównie z minerału kaolinitu. Zazwyczaj zawartość kaolinitu w typowo występujących kaolinach nie jest większa niż 20-30%. W otworach wiertniczych można prześledzić przejście wraz z głębokością do skał mniej skaolinizowanych, a następnie w granit. Stopień skaolinizowania wpływa na barwę surowca, który w stropie złoża jest biały lub białawy, a następnie w kierunku spągów staje się żółty, czerwony, niebieski, a w sąsiedztwie nierozłożonego granitu - zielony. Domieszki substancji zawierające Fe^{3+} mogą zabarwić je na brązowo lub czerwono, a zawierające Fe^{2+} na zielono. Obserwowane jest również zmniejszenie się ilości frakcji najdrobniejszej wraz z głębokością [8,9].

Najbardziej pożądane są odmiany białe, które są ubogie w tlenki barwiące i zawierają dobrze skryształizowany kaolinit. Za kaoliny wysokogatunkowe obecnie uznaje się frakcję poniżej 15 μm [7]. Kaoliny tego typu wykorzystywane są przez przemysł ceramiczny, gumowy, polimerów czy włókna szklanego. Grubsze frakcje mają natomiast zastosowanie do produkcji popularnych w ostatnich latach płytek ceramicznych typu „gres porcellanato”, do produkcji których wymagane są kaoliny szlamowane o bardzo niskich zawartościach tlenków barwiących (TiO_2 , Fe_2O_3).

Ponadto surowce kaolinowe stosowane są do produkcji ceramiki, białego cementu oraz materiałów ogniotrwałych.

Iły ogniotrwałe

Iły ogniotrwałe są podstawowym surowcem stosowanym w przemyśle materiałów ogniotrwałych, a także do produkcji niektórych rodzajów płytek ceramicznych i wyrobów sanitarnych. Podstawowym składnikiem glin ogniotrwałych są iły kaolinitowe o dużej

plastyczności i zdolności do tworzenia się czerepu ceramicznego o znacznej wytrzymałości mechanicznej. W przemyśle materiałów ogniotrwałych, podstawowym surowcem są łąy zawierające duŹą iloŹć kaolinitu [10]. Im wiêksza jest jego zawartoŹ w skale, tym wyŹsza ogniotrwałoŹ surowca. O jakoŹci łąów ogniotrwałych decyduje takŹe zawartoŹ tlenków glinu i Źelaza. OgniotrwałoŹ omawianych glin powinna wynosić min. 1650°C.

Ły biało i jasno wypalające się

Ły biało i jasno wypalające się skłádają się głównie z kaolinitu, skłádnikiem pobocznym jest illit, a pozostałe to niezwiêrzały muskowit i droбноziarnisty kwarc. W strukturze krystalicznej kaolinitu nie wystêpujå domieszki Źelaza. JeŹli w surowcu ilastym udział tlenków barwiåcych (szczególnie Fe₂O₃) jest odpowiednio niski, wpływa to korzystnie na barwê surowców kaolinitowych w stanie surowym i po wypaleniu. Dla surowców ilastych biało lub jasno wypalajåcych się dopuszczalna jest zawartoŹ tlenków barwiåcych (Fe₂O₃+TiO₂) we frakcji poniŹej 63 µm w iloŹci rzêdu 2%. Surowce o tych parametrach så wykorzystywane m.in. do produkcji ceramicznych płytek fajansowych i „gres porcellanato”, wyrobów porcelitowych czy wyrobów sanitarnych. Drugim wåжным warunkiem dla surowców biało wypalajåcych się jest stopieñ białoŹci po wypaleniu w temperaturze 1300°C, który powinien przekraczać 50%, a w temperaturze 1200°C 60% [11]. Wystêpowanie łąów ceramicznych biało wypalajåcych się jest ograniczone w skali kraju jedynie do Dolnego Źlåska [12]. Wymagania dla łąów biało wypalajåcych się spênia takŹe niewielka czêŹć łąów trzeciorzêdowych, towarzyszących pokłódom wêgla brunatnego złoŹa Turów. Ponadto w wiêkszoŹci złoŹ kaolinów, czêŹć kopaliny o niŹszych parametrach jakoŹciowych odpowiada wymogom łąów biało wypalajåcych się.

1.1.2 Ły barwnie wypalające się

Ły kamionkowe

Ły kamionkowe, inaczej okreŹlane jako barwnie wypalajåce się, ze wzglêdu na skłád mineralogiczny dzieli się na dwie odmiany: ogniotrwałą – kaolinitowå i nieogniotrwałą – illitowå i illitowo-beidellitowå. Stanowiå one plastyczne skały ilaste, które dobrze spiekajå się w zakresie 1000-1300°C. Wyroby ceramiczne po wypaleniu charakteryzujå się małą nasiåkliwoŹciå (po wypaleniu w temperaturze 1300°C do 4%), wysokå odpornoŹciå na oddziaływanie czynników chemicznych i mechanicznych. W przypadku glin

kamionkowych niedopuszczalna jest zawartość domieszek ziaren marglu, pirytu, węgla, piaskowca i innych o uziarnieniu powyżej 3 mm. Iły kamionkowe kaolinitowe występują obok iłów biało wypalających się w górnokredowych osadach depresji północnosudeckiej, przeważnie w tych samych pokładach. Trzeciorzędowe iły kamionkowe kaolinitowe, jak również illitowo-beidellitowe depresji północnosudeckiej, występują w złożach: Zebrzydowa, Odrzychów, Weronika II, a w innych rejonach Dolnego Śląska w złożach: Kaławk Południe, Kraniec, Barbara-Sadlno oraz Turów (tu jako kopalina towarzysząca w złożu węgla brunatnego) [7].

Gliny kamionkowe stanowią podstawowy składnik mas ceramicznych używanych do produkcji kamionki budowlanej (płyty podłogowe, ścienne), kamionkowych wyrobów kwasoodpornych dla przemysłu chemicznego, wyrobów sanitarnych, gospodarczych i kanalizacyjnych oraz naczyń gospodarczych [13].

Iły szklawne

Iły szklawne, inaczej nazywane są glinami niskotopliwymi, służą do wytwarzania polew na wyrobach kamionkowych. Wymagane jest, by surowce te nie zawierały więcej niż 3% ziaren powyżej 0,06 mm, oraz by ich skurczliwość pozwalała na wykonanie polewy szczelnie okrywającej czerep, bez pęknięć i rys. Jej brunatna barwa jest charakterystyczna dla wyrobów kamionkowych.

Gliny te występują w Nietkowie koło Czerwieńska (woj. zielonogórskie), Złocięcu (woj. Koszalińskie), Kadynach (woj. elbląskie), Łapczycy koło Bochni (woj. tarnowskie) i w okolicach Bolesławca na Dolnym Śląsku [14].

Surowce ilaste do produkcji klinkieru drogowego i budowlanego

Surowce ilaste do produkcji klinkieru drogowego i budowlanego stanowią zwykle łupki ilaste i pokrewne oraz niektóre odmiany lessów. W czasie wypalania wyrobów, najczęściej w postaci prasowanej z suchego zestawu surowcowego, ulegają one klinkierzacji (czyli silnemu spieczeniu). Dzięki temu produkt charakteryzuje się: małą nasiąkliwością (np. klinkier drogowy klasy 1000 – mniejszą niż 6%), bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie, odpornością na działanie mrozu, niską ścieralnością.

W Polsce do produkcji klinkieru drogowego wykorzystuje się różne surowce, m.in. karbońskie łupki ilaste tworzące wychodnię koło Grodkowa w pobliżu Łagiszy czy odmiany lessów z południowej części Wyżyny Lubelskiej [14].

Surowce ilaste do produkcji cementu

Surowce ilaste w przemyśle cementowych należą do grupy tzw. „surowców niskich”, ponieważ zawartość węgla wapnia CaCO_3 wynosi do 40%. Są one wykorzystywane w produkcji klinkieru cementowego jako dodatek korygujący skład wsadu do pieca. Surowce węglanowe tj. wapienie i margle stanowią podstawowy składnik do produkcji klinkieru, charakteryzują się wysoką zawartością węgla wapnia CaCO_3 . Optymalna zawartość węgla wapnia CaCO_3 we wsadzie do pieca cementowego wynosi 75-80%. W przypadku, gdy wartość ta jest zbyt wysoka dodatek surowca ilastego obniża zawartość CaCO_3 , jednocześnie zwiększa udział SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Surowce ilaste ceramiki budowlanej

Surowce ceramiki budowlanej stanowią kopaliny powszechnie występujące na terenie całej Polski, są to: ility, mułki, lessy i gliny o różnej zawartości frakcji ilastej i piaszczystej. Iłty ceramiki budowlanej wykorzystywane są do produkcji (oprócz cegły pełnej): cegły dziurawki, pustaków, elementów drążonych, dachówki i wielu innych produktów ceramicznych. Surowce ceramiki budowlanej są zróżnicowane genetycznie i wiekowo, obecnie największe znaczenie gospodarcze mają złoża czwartorzędowe, neogeńskie, jurajskie i triasowe.

Surowce ilaste do produkcji kruszywa lekkiego

Występujące w Polsce kopaliny ilaste do wytwarzania kruszyw ceramicznych dzielą się na dwa rodzaje: do produkcji keramzytu (glinca) oraz do produkcji glinoporytu (agloporytu).

Keramzyt jest wytwarzany z surowców posiadających zdolność do termicznego pęcznienia. Skłonność surowca do pęcznienia pod wpływem wysokiej temperatury charakteryzuje współczynnik pęcznienia będący ilorazem objętości gliny w stanie spęcznionym i w stanie wyjściowym. Minimalna wartość współczynnika pęcznienia dla surowca keramzytowego wynosi 2,5, ale pożądana jest 5 i powyżej. W celu zwiększenia spęcznienia surowca mogą być stosowane dodatki technologiczne takie jak:

węgiel brunatny, olej napędowy, ługi posulfitowe. Proces produkcji keramzytu polega na wypaleniu zgranulowanego surowca w temperaturze 1050-1300°C. Podczas wypalania granule zwiększają swoją objętość z powodu wydzielania się gazów w miękkiej masie, a zewnętrzna otoczka ulega nadtopieniu tworząc spieczony czerep. Po wypaleniu otrzymujemy porowate, lekkie kruszywo ceramiczne, cechujące się niską nasiąkliwością, wysoką izolacyjnością cieplną i dużą odpornością na różne czynniki. Keramzyt stosowany jest głównie w budownictwie do produkcji betonów i elementów konstrukcyjnych oraz jako materiał izolujący i drenujący. Wykorzystywany jest także w drogownictwie, ogrodnictwie i rolnictwie.

Natomiast glinoporyt obecnie nie jest produkowany i nie eksploatuje się jego złóż. Był wytwarzany z surowców niepęczniejących (współczynnik pęcznienia wynosił do 1,0). W procesie produkcji glinoporytu surowiec ilasty był mieszany z palnymi dodatkami a następnie granulowany. Następnie przygotowany materiał wypalano, a uzyskany spiek kruszono. Uzyskany w ten sposób produkt cechowała znaczna porowatość otwarta i stosunkowo niska gęstość. Glinoporyt stosowano głównie w budownictwie do produkcji betonów, prefabrykatów betonowych i pustaków.

1.1.3 Smektyty

Smektyty to wybitnie drobnoziarniste minerały glinokrzemianowe. Zbudowane są one z glinokrzemianów warstwowych (2:1), w których warstwy tetraedryczne przedzielone są warstwą oktaedryczną.

Wykorzystanie skał zasobnych w smektyty określa ich specyficzne właściwości takie jak:

- zdolność pęcznienia,
- wysoki stopień dyspersji,
- zdolność absorbowania kationów i substancji organicznych,
- zdolność tworzenia zawiesin tiksotropowych.

Ze względu na wymienione cechy, surowce te mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach m.in.: w odlewnictwie (składnik mas formierskich), w przemyśle chemicznym (m.in. w produkcji wypełniaczy, sorbentów, katalizatorów,) oraz ceramicznym, papierniczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, w pracach inżynierskich

i hydrotechnicznych (m.in. stabilizacja gruntów), w rolnictwie i jako składnik płuczek wiertniczych.

Wyróżnić można następujące ich odmiany [14]:

- 1) bentonity,
- 2) iły bentonitowe,
- 3) iły montmorillonitowe.

Bentonity powstają w wyniku montmorillonityzacji szkliwa magmowego występującego w osadach piroklastycznych. Głównym składnikiem bentonitów jest smektyt określonego typu, któremu towarzyszą resztki materiału piroklastycznego np. kward, minerały ciężkie, sanidyn, biotyt. Tworzą odmiany przejściowe do skał zeolitowych. Mogą mieć różną barwę od białawej, przez żółtawą, kremową, zieloną do brunatnej. Są kruche w stanie suchym.

W Polsce znacznie bardziej rozpowszechnione w porównaniu z bentonitami są iły bentonitowe. Traktuje się je jako ogniwa przejściowe bentonitów do iłów illitowych lub kaolinitowych [1].

Iły montmorillonitowe zawierają w swoim składzie domieszkę innych materiałów ilastych, powszechne są także mieszane minerały typu montmorillonit/illit, montmorillonit/kaolinit, montmorillonit/chloryt i inne, o gorszym lub lepszym uporządkowaniu pakietów. Iły te mają kolor brunatny, zielony, ciemnoczekoladowy od domieszek substancji organicznych lub są szare.

Do kopalin bentonitowych zalicza się: bentonitowe zwietrzliny bazaltoidów Dolnego Śląska, iły bentonitowe Górnego Śląska, południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich oraz Karpat.

1.1.4 Wermikulity

Skały wermikulitowe powstają na skutek wietrzeniowego przeobrażenia flogopity, biotytu, niektórych chlorytów oraz innych glinokrzemianów i krzemianów zasobnych w magnez. Powstają także w strefach zmian kontaktowych skał zasadowych w kontakcie z intruzjami kwaśnymi, także na drodze hydrotermalnej. Występowanie małych ilości wermikulitu stwierdzono ponadto w osadach morskich i w glebach. Cechuje on się zróżnicowaną analizą chemiczną. Po wydobyciu kopalina wermikulitowa kierowana jest do przeróbki termicznej w temperaturze około 1000°C na wermikulit ekspadowany

(wzdęty). Podczas przeróbki surowiec zwiększa swoją objętość o 15-25 razy na skutek oddzielania wody międzypakietowej, co powoduje odpowiednie zmniejszenie gęstości pozornej oraz nasypowej. Vermikulit jest wykorzystywany jako materiał izolacyjny (termiczny i akustyczny) w formie luźnej, lekkich materiałów budowlanych wykonanych na osnowie gipsowej i cementowej oraz wyrobów kształtowanych. W Polsce jego naturalne złoża występują w niewielkich ilościach, nieopłacalnych w wydobyciu [14].

1.2 PRZERÓBKA I WZBOGACANIE SUROWCÓW ILASTYCH NA PRZYKŁADZIE KAOLINU I ŁÓW CERAMICZNYCH

O przemysłowej przydatności kopalin kaolinowych decyduje:

- zawartość kaolinitu,
- sposób skryształizowania kaolinitu (pojedyncze płytki lub agregaty),
- wielkość ziaren,
- uzysk klasy $<20\ \mu\text{m}$ w procesie szlamowania (min. 12% dla ubogich i $>35\%$ dla bogatych kopalin kaolinowych),
- zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , MnO i in.),
- udział innych minerałów ilastych,
- właściwości fizyczne, np. białość po wypaleniu, ogniotrwałość.

Celem przeróbki i wzbogacania kopalin kaolinowych jest:

- oddzielenie kaolinitu od ziaren kwarcu i miki,
- usunięcie niepożądanych związków barwiących,
- uzyskanie odpowiedniego uziarnienia.

1.2.1 Podstawowe operacje przeróbki kopalin

Iły osadowe są obecnie wydobywane głównie odkrywkowo. Wydobycie podziemne zostało wycofane ze względu na niską wydajność oraz kwestie związane z bezpieczeństwem. Najpierw oczyszcza się teren i usuwa warstwy ziemi nad kopalnią (wierzchnią warstwę gleby/nakład), a następnie podobną metodą odsłania się kolejne warstwy surowca i następuje jego wydobycie.

Kopalina po wydobyciu zostaje poddana następującym procesom:

- 1) rozdrabnianiu i uśrednianiu,
- 2) klasyfikacji ziarnowej,

- 3) separacji magnetycznej,
- 4) flotacji,
- 5) zagęszczaniu,
- 6) filtracji,
- 7) suszeniu.

Rozdrabnianie i uśrednianie wydobytej kopaliny

Pierwszy etap przeróbki, tj. rozdrabnianie i uśrednianie najczęściej odbywa się jeszcze w wyrobisku. W przypadku względnie suchego surowca, może wystarczyć przepuszczenie gliny tylko przez kruszarkę zgrubną, która zmniejsza rozmiar surowca do wielkości ziarna ≤ 100 mm. Jednak ze względu na lepkość materiału gruba kruszarka nie zawsze jest najlepszym wyborem. Alternatywnie można zastosować młyn ostrzowy, w którym grudki są rozdrabniane do wielkości cząstek 30–50 mm. Najnowszą zaawansowaną techniką rozdrabniania kopaliny różnego typu (w tym ilastych) jest uniwersalny młyn kompaktowy Hicom [15]. Urządzenie umożliwia rozbicie trudnych do rozkruszenia bryłek lub agregatów, a także materiałów lepkich, pozwala na uzyskanie bardzo drobnego uziarnienia ($< 10 \mu\text{m}$).

Klasyfikacja ziarnowa

Klasyfikację ziarnową najczęściej prowadzi się w hydrocyklonach, które wykorzystują siłę odśrodkową działającą na przemieszczającą się w ich wnętrzu mieszaninę. Hydrocyklony są stosowane jako klasyfikatory i zagęszczacze. Dobór odpowiedniej średnicy części cylindrycznej hydrocyklonu pozwala na uzyskanie pożądanego rozdziału strumienia nadawy. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na gatunki kaolinu o bardzo drobnym uziarnieniu (głównie do produkcji papieru) w ostatnich latach opracowano kompaktowe hydrocyklony (mikrocyklony) o średnicach co najmniej 10 i 12 mm [16, 17].

Separacja magnetyczna

Jedną z najczęściej stosowanych obecnie operacji przeróbki kaolinu jest separacja magnetyczna. Odbywa się to przy użyciu niejednorodnego pola magnetycznego o wysokim gradiencie HGMS (ang. High Gradient Magnetic Separation). Najbardziej zaawansowane technologicznie separatory wyposażone są w uzwojenia nadprzewodzące,

które wytwarzają znacznie silniejsze pola magnetyczne niż separatory HGMS. Zaletą tej techniki jest to, że usuwa zarówno cząstki mineralne o właściwościach magnetycznych, jak i najmniejsze zanieczyszczenia barwne o właściwościach paramagnetycznych [18].

Flotacja

Flotacja od ponad półwiecza była podstawową metodą usuwania najdrobniejszych zanieczyszczeń barwiących (zwłaszcza Fe) z minerałów kaolinu [18]. Flotowalność najmniejszych cząsteczek kaolinitu jest ograniczona, a duża powierzchnia właściwa wymagała użycia znacznych ilości odczynników flotacyjnych, co wpływa na wysokie koszty oraz stanowi zagrożenie dla środowiska. Ze względu na wymienione czynniki poszukiwano innych sposobów wzbogacania surowców drobnoziarnistych. Przełomowe okazało się odkrycie właściwości substancji chelatujących (chelatów). Substancje te posiadają zdolność do chemisorpcji, czyli tworzenia silnych wiązań chemicznych z kationami na powierzchni cząstek mineralnych Ti-Fe, pełniąc rolę ich kolektorów [19].

Zagęszczanie, filtracja i suszenie

Zawiesiny kaolinowe zagęszcza się przy użyciu następujących urządzeń: zagęszczaczy promieniowych (Dorra), osadników strumieniowych typu Passavant lub wirówek zagęszczających. Zawiesiny o zwiększonej zawartości fazy stałej (do około 20%) są zazwyczaj filtrowane za pomocą konwencjonalnych próżniowych filtrów bębnowych lub wysokociśnieniowych komorowych pras filtracyjnych. Nowoczesną alternatywą dla wymienionych powyżej urządzeń odwadniających jest w pełni automatyczny filtr ciśnieniowy z membraną pneumatyczną firmy Outotec. Wilgotność otrzymanego placka filtracyjnego jest niższa niż w rozwiązaniach tradycyjnych, a odprowadzana woda jest bardziej klarowna, co daje wymierną korzyść (redukcja kosztów suszenia kaolinu i oczyszczania ścieków) [15].

1.2.2 Operacje wzbogacania materiałów ilastych

W zależności od przeznaczenia surowców ilastych, ich właściwości są często dodatkowo modyfikowane. Wśród metod modyfikacji minerałów ilastych wyróżnia się:

- modyfikację temperaturową,
- wymianę jonową z nieorganicznymi lub organicznymi kationami i anionami,
- aktywację za pomocą kwasów mineralnych [20],

- interkalacje za pomocą nieorganicznych kationów: Al, Zr, Be, Cr, Fe, Ni, Nb, Ta,
- interkalacje dużych organicznych cząsteczek,
- odwadnianie i kalcynację,
- operacje fizyczne, liofilizację, działanie ultradźwiękami lub plazmą.

Najczęściej modyfikacja polega na wstępnej wymianie jonowej, obróbce termicznej lub działaniu kwasami i zasadami.

Modyfikacja kwasowa

Modyfikacja kwasowa polega na użyciu roztworów kwasów o różnych stężeniach. Aktywacja kwasowa prowadzi do częściowego rozpuszczenia minerałów ilastych. Zmiany struktury mineralnej zależą od rodzaju minerału i warunków aktywacji tj. rodzaju i stężenia kwasu, czasu reakcji i temperatury. Skład chemiczny pakietów znacznie wpływa na ich odporność na działanie kwasów. Pakiety trioktaedryczne rozpuszczają się szybciej niż dioktaedryczne. Rozpuszczanie tetraedrów krzemotlenowych ze struktury minerałów ilastych ze względu na ich wysoką stabilność prawdopodobnie nie występuje przy niskim stężeniu kwasu podczas gdy warstwy oktaedryczne są podatne na rozpuszczanie także przy niskich stężeniach kwasu [20].

Modyfikacja alkaliczna

Do aktywacji alkalicznej stosuje się roztwór NaOH. W czasie reakcji wodorotlenku z minerałami ilastymi następuje zastąpienie kationów międzypakietowych przez jony Na⁺, a następnie rozpuszczenie warstwy tetraedrycznej [21].

Modyfikacja termiczna

Modyfikacja termiczna oznacza poddanie surowca ilastego działaniu wysokiej temperatury, innymi słowy jest to metoda suchego wzbogacania chemicznego, w której można wyróżnić [22]:

- 1) prażenie:
 - prażenie chlorkujące,
 - prażenie utleniające,
 - prażenie redukujące,
 - kalcynację,

2) spiekanie.

Prażenie to proces polegający na ogrzewaniu kopaliny użytecznej do temperatury niższej niż temperatura topienia, ale wystarczającej, aby w prażonym surowcu mogły mieć miejsce pożądane zmiany chemiczne. Wiąże się to zazwyczaj z usunięciem niektórych składników. W wyniku tego procesu następuje zwykle redukcja masy prażonego materiału. Poszczególne rodzaje prażenia są procesami, gdzie zachodzą zjawiska desorpcji, adsorpcji oraz dyfuzji związane z przebiegiem różnych reakcji chemicznych. W wyniku tych reakcji, powstają różne produkty, które mogą ze sobą reagować. Ponadto mogą powstawać niestabilne półprodukty, które rozkładają się w odpowiednich warunkach.

Celem prażenia chlorkującego jest przemiana tlenków lub siarczków metali na chlorki. Może być realizowane w dwojaki sposób:

- w pierwszym, chlorek sodu, chlorek magnezu lub chlorek wapnia dodaje się do wsadu w odpowiednich ilościach jako środki chlorujące, a po zmieszaniu chlorowany materiał jest podgrzewany do temperatury 500 – 600 °C,
- w drugim, materiały ilaste przeznaczone do chlorowania umieszcza się w strumieniu gazowego chloru, doprowadzonego w przestrzeń roboczą pieca prażelniczego.

Prażenie utleniające stosuje się w celu całkowitego lub też częściowego pozbycia się siarki, która jest zawarta w składzie chemicznym kopaliny użytecznej. W wyniku utleniania siarczków otrzymuje się tlenki lub siarczki metali. W tym przypadku również można rozróżnić dwa rodzaje prażenia utleniającego:

- pierwszy, jeśli siarczki dają tlenki metali o bardzo niskiej zawartości siarczanów, prażenie to nazywa się prażeniem utleniającym,
- w drugim celem prażenia jest zmiana siarczków w siarczany, przy małej zawartości tlenków w końcowym produkcie, wówczas możemy mówić o prażeniu sulfatyzującym.

Ze względu na to, że utlenianie siarczków zachodzi w obu przypadkach, prażenie sulfatyzujące jest rodzajem prażenia utleniającego. Prażenie utleniające polega na podgrzaniu wsadu w piecu do prażenia ciepłem gazów przepływających przez piec, przy czym najpierw następuje proces suszenia. Niektóre z siarczków zawartych w kopalinach użytecznych mające więcej niż jeden atom siarki (np. CuFeS_2 , FeS_2) mogą

dysocjować (rozkładać się) przy temperaturze prażenia, uwalniając w ten sposób część zawartej siarki. Wolna siarka spala się w atmosferze utleniającej pieca tworząc tlenek siarki IV (SO_2) z tlenem dostarczanym z powietrza. Jednak większość siarczków utlenia się bezpośrednio, bez uprzedniej dysocjacji, ponieważ w atmosferze utleniającej dysocjacja zachodzi jedynie wewnątrz ziarna. Siarczki po podgrzaniu do temperatury zapłonu (która nie jest taka sama dla wszystkich siarczków) ulegają intensywnemu utlenieniu. We wczesnych stadiach prażenia, po osiągnięciu temperatury zapłonu, osiągane są największe szybkości utleniania siarczków ze względu na największy rozmiar cząstek i bezpośredni dostęp tlenu do powierzchni. W miarę postępu spalania siarki powierzchnia cząstek staje się coraz mniejsza, utrudniając dostęp tlenu do siarczków, a reakcja spalania przebiega coraz wolniej. Dlatego proces prażenia powinien być wydłużony, aby osiągnąć wyższy stopień odsiarczania. Reakcja utleniania siarczków jest wysoce egzotermiczna, więc jeśli zawartość siarczków w materiale jest wystarczająco wysoka, proces prażenia nie wymaga dostarczania ciepła. W przypadku, gdy materiał ulegający procesowi prażenia ma dużą zawartość siarczków, konieczne jest stosowanie materiałów nieutleniających się, takich jak kamień wapienny lub krzemionka. Spowodowane jest to tym, że temperatura rośnie do poziomu spiekania się materiału wsadowego.

Prażenie redukujące ma za zadanie zmniejszenie zawartości tlenu w kopalinach użytecznych. W atmosferze CO przebiega zwykle w temperaturze od 500 do 800°C.

Kalcynacja stanowi odmianę prażenia, polegającą na ogrzaniu związku chemicznego do temperatury poniżej temperatury jego topnienia. Jest to proces rozkładu termicznego minerałów z wydzieleniem gazu, np. CO_2 (minerały węglanowe) lub H_2O (minerały ilaste, gips). Proces ten prowadzi się najczęściej w piecach lub reaktorach w kontrolowanej atmosferze w temperaturze 550 – 1150°C.

Spiekanie inaczej nazywane aglomeracją przeprowadza się w przypadku, gdy materiał w swoim normalnym składzie ziarnowym zawiera zbyt dużą ilość bardzo drobnych ziarenek co uniemożliwia skierowanie materiału do dalszych procesów przeróbczych. Proces spiekania polega na łączeniu bardzo drobnych ziaren w większe fragmenty pod wpływem wysokiej temperatury. Podczas procesu spiekania obserwuje się bardzo korzystne zjawisko zmniejszania się zawartości siarki w otrzymanych aglomeratach.

1.3 PARAMETRY KALCYNACJI RÓŻNYCH SUROWCÓW ILASTYCH I JEJ PRODUKTY

Minerały ilaste używane już były od czasów pierwotnych w ceramice, garncarstwie czy rzeźbiarstwie. Obecnie wykorzystanie surowców ilastych w przemyśle szacuje się na setki milionów ton, gdyż są to minerały o bardzo wszechstronnych właściwościach. Powodem tego jest też ich duża różnorodność oraz prostota ich modyfikacji [23,24]. Minerały ilaste są odporne na temperaturę, a niektóre są klasyfikowane jako materiały ogniotrwałe, np. kaolinit i chryzotyl. Ogrzewanie powoduje jednak istotne zmiany w strukturze minerałów ilastych oraz zapoczątkowuje skomplikowane oddziaływanie o charakterze ziarnowym.

Wzrost temperatury oddziałującej na surowce ilaste powoduje zajście następujących reakcji:

- a) dehydratacji,
- b) dehydroksylacji,
- c) rekrytalizacji - syntezy nowych faz krystalicznych w obrębie powstałych form bezwodnych.

Dehydratacja

W zakresie temperatur 20-400°C zachodzi proces dehydratacji, która polega na odparowaniu wody znajdującej się na zewnętrznej powierzchni minerałów, w porach lub kanałach, a także z przestrzeni międzypakietowych. Wielkość i zakres temperatur odwodnienia zależy od wielu czynników takich jak warunki przechowywania, krystaliczność minerałów ilastych oraz rodzaje kationów w obszarze międzypakietowym. Przykładowo kationy dwuwartościowe (np. Ca^{2+}) w minerałach ilastych wiążą więcej wody i silniej z powierzchnią minerału niż kationy jednowartościowe (np. Na^+). Dlatego potrzebna jest wyższa temperatura dehydratacji (i więcej energii) do usunięcia dodatkowej wody z dwuwartościowych kationów międzywarstwowych w porównaniu z kationami jednowartościowymi.

W przypadku kaolinitu reakcja ta odbywa się w ok. 100°C. Dehydratacja hydrohaloizytu zachodzi w temperaturze ok 60°C i tracąc stopniowo wodę przechodzi w haloizyt. Proces ten kończy się w temperaturze 350°C i jest nieodwracalny.

Montmorillonity tracą wodę międzypakietową jedno- lub dwustopniowo w zależności od ilości zawartych warstw monomolekularnych wody między pakietami.

Surowce te łatwo ulegają rehydratacji, gdy temperatura nie jest na tyle wysoka by nastąpiło trwałe związanie kationów wymiennych z pakietami (np. dla Li-montmorillonitu temperatura wynosi 105-125°C, dla Ca- i Na-montmorillonitu wynosi ok. 300-400°C [4]). W przypadku wermikulitu dehydratacja zachodzi wieloetapowo z uwagi na kilka rodzajów wody międzypakietowej, do temperatury 550°C jest ona odwracalna.

Dehydroksylacja

Większość minerałów ilastych ulega procesowi dehydroksylacji polegającej na oddaniu wody związanej w strukturze w postaci grup OH w zakresie temperatur 400-1000°C [4]. Temperatura ta w głównej mierze zależy od struktury surowca ilastego. Dla minerałów ilastych typu 1:1, w ten sposób można otrzymać nieuporządkowane materiały metastabilne, podczas gdy minerały ilaste typu 2:1 zachowują część pierwotnej struktury krystalicznej po dehydroksylacji i wymagają wyższych temperatur kalcynacji do aktywacji.

W większości przypadków surowce ilaste trioktaedryczne ulegają dehydroksylacji w wyższych temperaturach niż dioktaedryczne o tym samym typie struktury. Miki z całkowicie wypełnionymi przestrzeniami międzywarstwowymi są stabilne do ok. 1000°C, podczas gdy illity ulegają dehydroksylacji już w temperaturze 560°C.

Podstawowy etap procesu dehydroksylacji stanowi tworzenie się wody, która jest wynikiem reakcji między niezdysocjowanymi grupami wodorotlenowymi a protonami pochodzącymi z dysocjacji mniej trwałych termicznie grup OH. Można to zapisać następującymi równaniami (1-2):



Dehydroksylacja prowadzi do zniszczenia pierwotnej struktury minerału. Dehydroksylacja krzemianów warstwowych prowadzi do powstania bezwodnych form przejściowych (bezwodników), w których zachowana jest sieć krzemowotlenowa i zmieniona warstwa oktaedryczna. Bezwodniki są stabilne w szerokim zakresie temperatur [4]. Pod wpływem wody lub pary wodnej mogą ulec rehydratacji.

Mechanizm dehydroksylacji minerałów przedstawił Taylor [25], który opisał go jako transport małych kationów, tj. Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , a zwłaszcza H^+ , które poruszają się łatwiej niż większe cząsteczki tlenu. Tlen uwalniany z drobiną H_2O może pochodzić zarówno z grup OH, jak i słabo związanych w strukturze atomów tlenu np. pochodzących z granic ziarnowych.

Dehydroksylacja może zachodzić w dwojaki sposób: jednorodny i niejednorodny.

Dehydroksylacja jednorodna

Podczas jednorodnej dehydroksylacji woda jest uwalniana równomiernie z całej objętości kryształu. Przykładem jednorodnej dehydroksylacji jest rozkład $Ca(OH)_2$. Równomiernie w całej strukturze, co drugi atom tlenu jest równomiernie usuwany w postaci cząsteczek wody, a w wyniku dehydroksylacji powstaje CaO .

Dehydroksylacja niejednorodna

Podczas niejednorodnej dehydroksylacji występuje przeciwnie kierowana dyfuzja protonów i jonów między określonymi obszarami sieci krystalicznej. Protony powstałe w jednych obszarach kryształu wodorotlenku (nazywane obszarami akceptorowymi) dyfundują do innych obszarów kryształu (nazywanych obszarami donorowymi). W obszarze donorowym protony i inne niezdisocjowane grupy H łączą się, tworząc cząsteczki wody. Po ich odparowaniu w miejscu donorów tworzą się pory. Przykładem niejednorodnej dehydroksylacji może być rozkład brucytu $Mg(OH)$ [4].

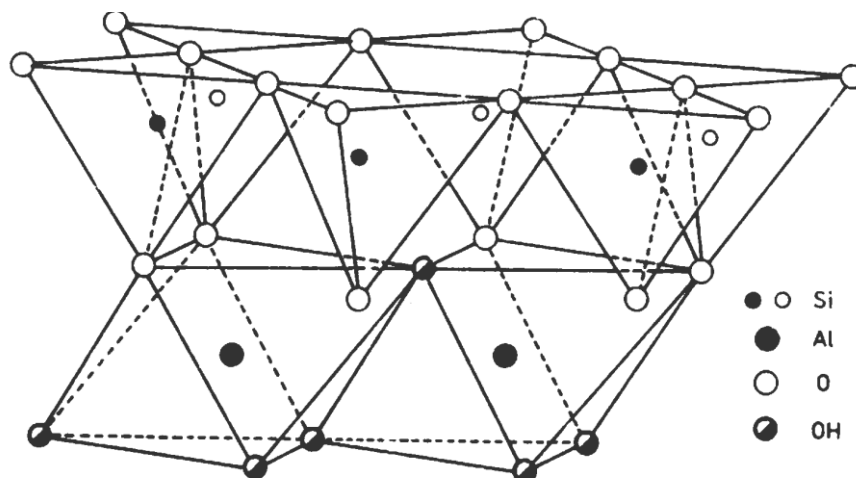
Rekrytalizacja

W temperaturach powyżej $850^{\circ}C$, zachodzi zjawisko rekrytalizacji. Wskazuje to, że strukturalnie nieuporządkowana i potencjalnie reaktywna faza przekształca się w bardziej stabilną fazę wysokotemperaturową, dając krystaliczny spinel glinokrzemianowy, który po dalszym wzroście temperatury przekształca się w mulit [4].

1.3.1 Proces kalcynacji surowców ilastych na przykładzie kaolinitu

Kaolinit jest minerałem ilastym o budowie dwuwarstwowej. Wzór krystalochemiczny kaolinitu ma postać $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Podstawowy element strukturalny kaolinitu składa się z pakietu, w skład którego wchodzi warstwa

tetraedryczna krzemowo-tlenowa oraz oktaedryczna glinowo-tlenowo-wodorotlenowa –
rys. 4. Teoretyczny skład chemiczny kaolinitu to: 46,54% SiO₂, 39,5% Al₂O₃ i 13,96% H₂O.



Rys. 4. Struktura kaolinitu według Grunera [3]

Według [26,27,28] przyjmuje się, że dehydroksylacja kaolinitu przebiega według mechanizmu jednorodnego.

Okres poprzedzający dehydroksylację kaolinitu nazywa się okresem predehydroksylacyjnym, podczas którego obserwuje się migrację protonów i warstw oktaedrycznych, określaną jako delokalizacja protonów [29]. Są one uwalniane przez dysocjację mniej stabilnych grup OH, tworząc cząsteczki wody. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze 150°C, a rozwija się lawinowo w temperaturze powyżej 245°C [30]. Delokalizacja protonów objawia się przez wzrost przewodnictwa elektrycznego i spadek intensywności pasma OH w widmie podczerwonym [4].

Dehydroksylacja kaolinitu rozpoczyna się powyżej 400°C, a jej ekstremum rejestrowane jest na krzywych termicznej analizy różnicowej przy około 580°C [31].

W wyniku dehydroksylacji powstaje bezpostaciowy rentgenograficznie bezwodnik tzw. metakaolinit, który powszechnie stosowany jest jako dodatek pucolanowy do zapraw i betonów, poprawiając parametry mechaniczne i trwałość kompozytów cementowych [32,33].

Metakaolinit jest materiałem drobnoziarnistym, 99,9% ziaren ma wielkość poniżej 16 µm, przy czym średnia ich wielkość wynosi 3 µm [34]. Barwa metakolinitu zależy od surowca zastosowanego w produkcji – czyli od rodzaju złoża. Głównymi składnikami metakaolinitu są tlenek krzemu IV (SiO₂) i tlenek glinu III (Al₂O₃). Pozostałe tlenki stanowią

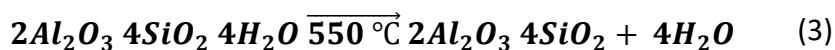
niewielki procent w ogólnej masie [35]. Struktura metakaolinitu zachowuje 12% grup OH kaolinitu.

Rashad w pracy [36] porównuje czasy i temperatury prażenia podawane przez wielu badaczy. Większość z nich wskazuje optymalny zakres temperatur prażenia na poziomie 650-850°C, jako optymalny. Temperatura prażenia wpływa na aktywność pucolanową powstającego metakaolinu. Technologicznie bardzo ważną cechą materiałów pucolanowych jest ich rozdrobnienie oraz zawartość fazy szklistej, ponieważ ich reaktywność rośnie wraz ze wzrostem rozdrobnienia oraz ilością amorficznej krzemionki.

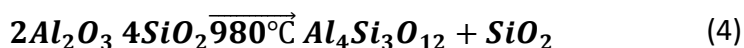
Dalsze ogrzewanie metakaolinitu powoduje stopniową eliminację grup OH i częściowe zniszczenie jego struktury, tworząc fazę spinelu glinowo-krzemianowego i krzemionkę. Pod wpływem temperatury przekraczającej 900 °C metakaolinit ulega spiecznieniu, powstaje mulit, który jest składnikiem inertnym. Teoretyczny skład chemiczny mulitu to: 28,17% SiO₂, 71,83% Al₂O₃. Nazwa pochodzi od jednego z nielicznych naturalnych złóż na wyspie Mull.

Kolejność przemian termicznych kaolinitu według [37,38] jest następująca:

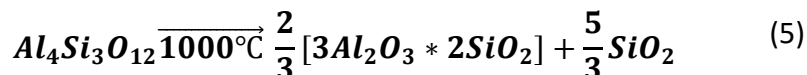
1) kaolinit → metakaolinit



2) metakaolinit → spinel glinowo-krzemianowy + krzemionka

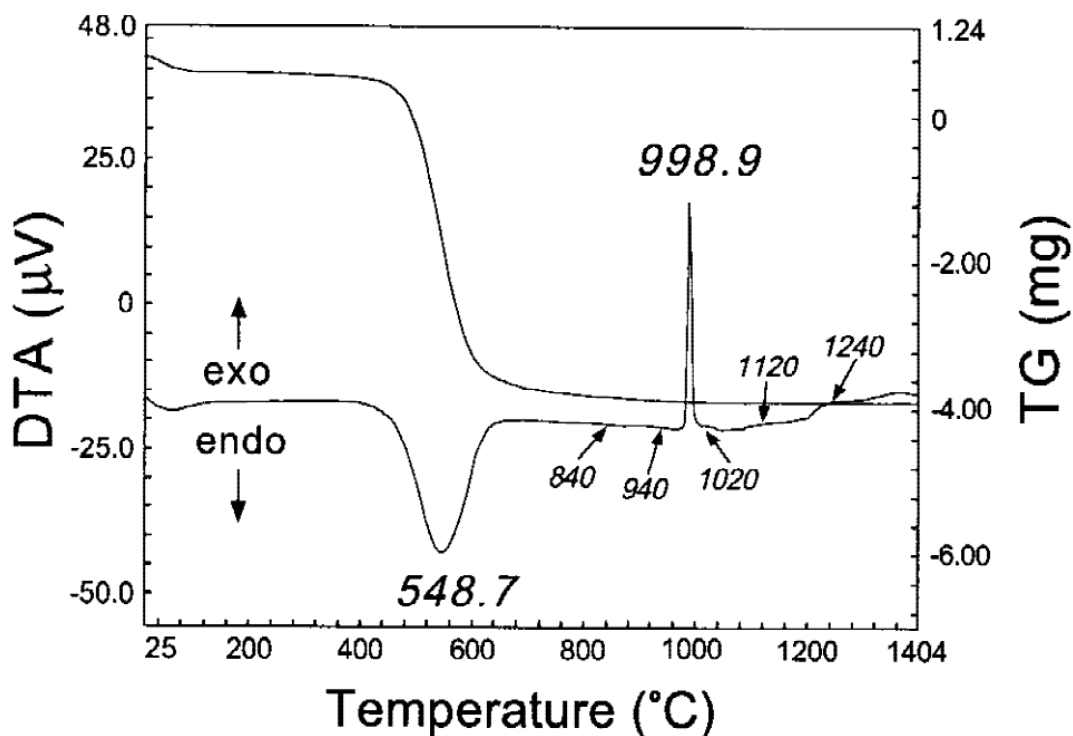


3) spinel glinowo-krzemianowy → mulit + krzemionka



Wynik różnicowej analizy termicznej próbki kaolinitu przedstawia rys. 5 [39]. Na wykresie widoczny jest pik endotermiczny (dehydroksylacja) przy około 550°C i dwa egzotermiczne piki, z których jeden był wąski i intensywny w okolicach 1000°C, a drugi szeroki i słaby na początku około 1200°C. Analiza termogravimetryczna wykazała, że kaolinit tracił na wadze do temperatury około 1020°C, a pozostałe 10% zawartości wody strukturalnej było zatrzymywane w metakaolinie w temperaturze 630°C. Liczba

ta odpowiada w przybliżeniu jednej resztkowej grupie hydroksylowej (OH) na jedną komórkę elementarną kaolinitu.



Rys. 5 Wynik analizy termicznej DSC i TG kaolinitu [39]

W pracy [40] stwierdzono, że kationy wymienne z grupy metali przejściowych, zwłaszcza Cu, Mn i Ag zwiększają ilość mulitu powstającego podczas kalcynacji kaolinitu, z kolei wprowadzenie jakichkolwiek anionów drastycznie zmniejsza ilość powstającego mulitu. Istotny wpływ ma również atmosfera gazowa. Para wodna i wodór wpływają na postęp reakcji tworzenia się mulitu, natomiast tlen (O_2) i tlenek węgla IV (CO_2) hamują ją.

Według Badogiannisa i in. [41] surowcom ubogim w kaolinit wystarcza prażenie w temperaturze $650^\circ C$ przez 3 godziny – wytwarzane w tych warunkach wykazują najwyższe pucolanowe właściwości. Surowce bogate w gliniany należy prażyć w temperaturze $850^\circ C$ przez 3 godziny, aby usunąć niepożądany tlenek siarki VI (SO_3).

Produkcja metakaolinitu jest mniej energochłonna niż produkcja cementu zarówno ze względu na niższą temperaturę, jak i krótszy czas wypalania. Według [42] produkcja jednej tony metakolinitu jest o ok 80% mniej energochłonna w porównaniu do wytwarzania tony cementu.

Skład mineralny produktów wypalania substancji polimineralnych (glin ceramicznych) zależy od ich składu mineralnego. W temperaturze powyżej 1000°C zachodzą reakcje pomiędzy poszczególnymi składnikami mineralnymi glin. Kryształy mulitu i innych faz krystalicznych ulegają rozrostowi poza obszar blaszek minerałów ilastych, rozwojowi ulega również faza ciekła, a końcowy skład fazowy wyrobów ceramicznych zależy od ich średniego składu chemicznego.

Ogrzewaniu surowców ilastych towarzyszy zmniejszanie się wymiarów liniowych (skurczliwość) oraz zmniejszenie porowatości. W temperaturze ok. 100-200°C obserwuje się skurczliwość wynikającą z odparowaniem wody adsorpcyjnej i międzypakietowej (dehydratacja). Po tym okresie wymiary liniowe stopniowo rosną. W temperaturze ok. 600°C następuje niewielka zmiana wymiarów związana z dehydroksylacją. Od temperatury 900°C iły kaolinitowe wykazują silną skurczliwość wywołaną przez spiekanie, które trwa do temperatury 1200-1300°C.

Ze względu na opisane reakcje powyżej temperatury 300°C zwiększa się nieco porowatość surowców ilastych – procesy dehydratacji i dehydroksylacji. Od około 900°C kaolinitowe surowce ilaste w miarę wzrostu temperatury wykazują znaczny spadek porowatości ze względu na postępujący proces spiekania.

Zmniejszenie się wymiaru liniowego i porowatości tłumaczy się tworzeniem fazy ciekłej, która tworzy się pomiędzy cząstkami i wiąże je. Cząsteczki zbliżają się do siebie pod wpływem sił napięcia powierzchniowego, czemu towarzyszy zmniejszenie objętości i zwiększenie gęstości spiekanego materiału [43].

Zagęszczanie i redukcja porowatości materiału przebiega szybciej w iłach drobnoziarnistych niż w iłach gruboziarnistych. Niektóre minerały i skały ilaste podgrzane do dostatecznie wysokiej temperatury zwiększają swoją objętość i przekształcają się w materiały porowate. Jest to egzotermiczne zjawisko pęcznienia, które powoduje gwałtowne wydzielanie się fazy gazowej w trakcie odwodnienia niektórych mineralnych ilastych.

Wydzielenie się fazy gazowej w temperaturze mięknięcia określa się jako stan piroplastyczny. Znaczny wzrost objętości następuje w czasie dehydratacji wermikulitu. Mechanizm tego zjawiska badano w pracy [44]. Podczas szybkiego wzrostu temperatury proces pęcznienia wermikulitu kończy się w około 500°C. Otrzymuje się w ten sposób

termowermikulit, materiał o bardzo małej gęstości, stosowany m. in. jako wypełniacz do lekkich betonów, materiał izolacyjny i chłonny.

1.3.2 Zastosowanie kalcynacji surowców ilastych

W pracy [45] kaolinit został zbadany jako potencjalny materiał do syntezy zeolitu typu A. Zeolity typu A z uwagi na swoje właściwości, wykorzystywane są w wielu dziedzinach inżynierii i ochrony środowiska, m. in. w rafinacji ropy, usuwaniu ze ścieków jonów amonowych i metali ciężkich oraz zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi. Bardzo często wykorzystywane są również w separacji/adsorpcji gazów, takich jak CO₂, SO₂.

Surowcem wyjściowym do syntezy zeolitu był surowiec ilasty (kaolinit szlamowany) pozyskiwany ze słabo zwięzłego piaskowca kaolinowego ze złoża Maria III w Nowogrodzcu k. Bolesławca. Pod względem składu mineralnego materiał ten zawiera 80% kaolinitu, 9% illitu, 9% kwarcu i 2% innych minerałów. W składzie ziarnowym dominuje frakcja poniżej 15 μm 98%, w tym frakcja poniżej 2 μm stanowi 59%.

Reakcję syntezy przeprowadzono według następującego schematu:



gdzie: x – stężenie NaOH (3mol·dm⁻³).

W pierwszym etapie kaolinit kalcynowano w temperaturze 800°C przez 12 godzin, otrzymując amorficzny i bardziej reaktywny produkt (metakaolinit). Otrzymany materiał zmieszano następnie z wodorotlenkiem sodu (NaOH) w stosunku 1,5:5 i reakcję prowadzono w temperaturze 100°C przez 3 godziny. W wyniku reakcji syntezy otrzymano zeolit syntetyczny typu A (Na-A).

Badania [46] koncentrowały się na kalcynacji boksytów do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych oraz dla przemysłu materiałów ściernych.

Wyroby wysokoglinowe, tj. o wysokiej zawartości tlenku glinu III (Al₂O₃), stanowią główną grupę wyrobów ogniotrwałych. Odmiany boksytów surowych wysokiej jakości, przeznaczone dla tego przemysłu, są kalcynowane w piecach obrotowych lub szybowych w temperaturze ok. 1650°C [46]. Surowy boksyt do produkcji kalcynatów dla przemysłu materiałów ogniotrwałych zawiera zazwyczaj 59-61% Al₂O₃, maks. 2% Fe₂O₃, maks. 2,5% TiO₂ i 1,5-5,5% SiO₂. Po kalcynacji zawartość Al₂O₃ sięga minimum 86% (najbardziej

optymalnie powinna wynosić 88-90%), przy zawartości Fe_2O_3 maks. 2,5%, TiO_2 maks. 4%, SiO_2 do 7%. Strata prażenia podczas prażenia boksytu nie powinna przekraczać 0,5%. Zawartość alkaliów również powinna być jak najniższa (0,02-0,6%). Obecność TiO_2 niekorzystnie wpływa na właściwości wypalanych produktów na bazie boksytów. Zwiększona zawartość Fe_2O_3 sprzyja tworzeniu się niskotopliwych ferrytów. Obecność alkaliów prowadzi wówczas do pojawienia się niepożądanego fazy szklistej o niskiej temperaturze topienia. Trzy glinokrzemiany: andaluzyt, cyjanit (dysten) i sillimanit – są odmianami polimorficznymi o takim samym składzie chemicznym $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ i występują z różną koordynacją kationów Al^{3+} . Ze względu na dominację andaluzytu używa się określenia surowce grupy andaluzytu i są używane do produkcji tworzyw z udziałem mulitu. Po kalcynacji każdy z nich przechodzi przemianę fazową do mulitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, a nadmiar krzemionki jest oddzielany jako krystobalit. Temperatura tej reakcji jest różna dla różnych polimorfów. Najłatwiej ulega jej cyjanit (dysten), co ma miejsce w temperaturze między 1350 a 1380°C. Wskutek prażenia objętość produktu zwiększa się aż o 18%. Andaluzyt ulega mullityzacji w temperaturze 1380—1410°C, przy wzroście objętości o 5%, a sillimanit w temperaturze 1545°C przy wzroście objętości o 7%. Odmiany te mogą być zatem stosowane w stanie surowym do wytwarzania wyrobów ogniotrwałych.

Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych są podstawowym surowcem do produkcji jednego z podstawowych surowców ściernych, tzw. elektrokorundu normalnego. W wyniku kalcynacji w umiarkowanej temperaturze około 1100°C następuje dehydratacja i dehydroksylacja minerałów glinu oraz minerałów ilastych, jednak ich przemiany fazowe w kierunku korundu i mulitu oraz wysokotemperaturowych odmian krzemianów glinu niejednokrotnie nie zachodzą w pełni. Ważne jest, aby otrzymany kalcynat nie wchodził ponownie w reakcję z wodą. Otrzymane gatunki boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ściernych są półproduktem do dalszego przetwórstwa. W wyniku ich topienia w piecach elektrycznych w temperaturze przekraczającej 2000°C, w obecności koksu i opiłków żelaza, następuje redukcja tlenków żelaza i krzemu i w dalszej kolejności synteza żelazokrzemu, który jest oddzielany elektromagnetycznie. Produktem końcowym jest tzw. elektrokorund normalny (alumina topiona brązowa) zawierający 94-98% Al_2O_3 , który stanowi jeden z podstawowych surowców przemysłu materiałów ściernych. Boksyt surowy przeznaczony, po uprzedniej kalcynacji dla przemysłu materiałów ściernych zawiera zwykle min. 55%

Al_2O_3 , maks. 6% Fe_2O_3 , maks. 2,5% TiO_2 i maks. 5% SiO_2 . Po kalcynacji zawartość Al_2O_3 sięga min. 82%, przy zawartości Fe_2O_3 maks. 10%, TiO_2 2–5% i SiO_2 do 7%. Zawartość alkaliów i metali ziem alkalicznych, które tworzą niskotopliwe fazy szkliste, również powinna być jak najniższa. Aby uzyskać odpowiednią twardość cząstek, zawartość TiO_2 powinna mieścić się w przedziale 2-5%. Wysoka zawartość Fe_2O_3 ma niewielkie znaczenie, gdyż składnik ten jest usuwany podczas dalszej obróbki kalcynowanego boksytu.

Materiały ilaste poddane procesowi kalcynacji mogą wykazywać właściwości pucolanowe [47-49], a ich zastosowanie w budownictwie rośnie, ponieważ są dostępne w odpowiednich ilościach i mogą poprawić właściwości fizyczne, chemiczne i trwałość betonu [50-53].

Powszechnie wykorzystuje się kalcynowany kaolinit – metakaolinit jako uzupełniający materiał cementowy (Supplementary Cementitious Materials – SCMs) oraz w produkcji cementu [54-56].

Ostatnie osiągnięcia, m.in. zastosowanie kalcynowanych iłów w układzie cementowym w połączeniu z wapieniem [57-59], wykorzystanie ich jako prekursorów dla cementów aktywowanych alkaliami [60] i/lub geopolimerów [61], stosowanie w produkcji cementów wapienno-pucolanowych [62] oraz łączenie ich z magnezją do produkcji utwardzonego cementu [63], wskazują, że potencjał wykorzystania kalcynowanych minerałów ilastych jako materiałów budowlanych jest ogromny.

1.4 TECHNOLOGIE KALCYNACJI SUROWCÓW ILASTYCH

Piece stanowią główny element procesu kalcynacji. Surowce ilaste zostają poddane oddziaływaniu wysokiej temperatury, dzięki czemu produkty nabierają wymaganych właściwości. Stosowane piece mogą mieć różną konstrukcję i zasadę działania. Najprostsza metoda kalcynacji przy wykorzystaniu pieca muflowego jest rekomendowana dla niewielkich ilości surowca, głównie do użytku laboratoryjnego. W zastosowaniach przemysłowych najczęściej stosowane są piece obrotowe i szybowe. Piece pracują w sposób ciągły, a ich obsługa w nowoczesnych rozwiązaniach jest w pełni zmechanizowana, a często też zautomatyzowana. Wsad do wypalania w piecach najczęściej nie ma określonego kształtu ani wielkości [64,65].

Wśród nowych technologii kalcynacji surowców ilastych należy wymienić: kalcynatory słoneczne [66-68], kalcynację mikrofalową [69,70], kalcynację przy użyciu

plazmy [71] oraz kalcynację błyskawiczną [72,73], niemniej jednak posiadają one wiele ograniczeń we wdrożeniu na szeroką skalę.

Alternatywnym sposobem kalcynacji surowców ilastych jest kalcynacja w złożu fluidalnym. Dotychczas piece fluidyzacyjne na skalę przemysłową były jedynie wykorzystywane do wypalania kamienia wapiennego w produkcji wapna palonego [64,65]. Jednak prowadzone badania w skali laboratoryjnej [74-80] oraz powstała instalacja pilotażowa [81] wykazują potencjał tej technologii do wykorzystania jej w kalcynacji surowców ilastych.

1.4.1 Piece szybowe

Piece szybowe są jednymi z najstarszych typów pieców. Charakteryzują się prostą obsługą i ekonomiczną eksploatacją. Służą głównie do otrzymywania wapna palonego, prażenia glin i łupków ogniotrwałych oraz otrzymywania klinkierów magnezjowych i dolomitowych. Zasada ich działania jest prosta. Surowiec poddawany obróbce cieplnej dostarczany jest w sposób ciągły lub cyklicznie, do górnej części szybu, a produkt zbierany jest w dolnej części. Ruch materiału w szybie pieca odbywa się grawitacyjnie. Wsad przesuwał się w dół pieca, stopniowo przechodzi w strefy o coraz wyższej temperaturze, przy czym strefa o najwyższej temperaturze jest utrzymywana na około 1/3 wysokości szybu od dna. Po przejściu przez strefę ogniową materiał wchodzi do strefy chłodzenia i jest schładzany przez powietrze zasysane lub nadmuchiwane z otoczenia.

Ruch gazów w piecu odbywa się w kierunku przeciwnym z dołu do góry. Powietrze wpływające do szybu od dołu, chłodzi wypalony wsad, a po podgrzaniu wchodzi do strefy spalania, umożliwiając spalanie paliwa. Płynące do góry spaliny ogrzewają wsad i oziębione odprowadzane są do komina. Zatem w piecu szybowym wyróżnia się trzy strefy (od góry):

- podgrzewania,
- ogniową,
- chłodzenia.

Każda strefa ma inną temperaturę. Schemat rozkładu temperatury i podziału szybu na strefy przedstawiono na rys. 6.

Piece szybowe można ogólnie podzielić na dwa typy:

- 1) krótkopłomienne (przesypne),

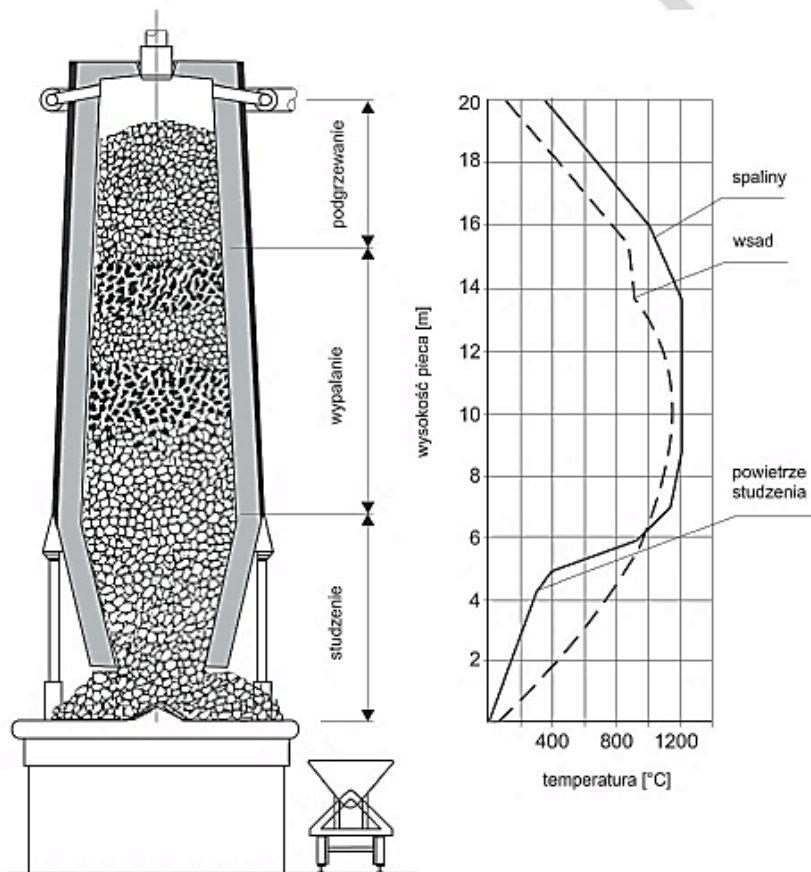
2) długopłomienne.

Piece krótkopłomienne opalane są paliwem stałym- koksem lub niskopopiołowym węglem. Paliwo dostarczane jest do paleniska w sposób przerywany w naprzemiennych warstwach surowca lub w sposób ciągły w postaci mieszanki paliwowo-surowcowej. Zatem paliwo przemiesza się w szybie wraz ze wsadem i po przejściu do strefy o temperaturze wyższej od temperatury zapłonu ulega spalaniu, uwalniając ciepło do części ładunku pozostającego w bezpośrednim kontakcie. Zaletą tego typu pieców jest równomierny rozkład temperatur w poziomych przekrojach szybu, co zapewnia równomierne wypalenie wsadu. Wadą jest jednak to, że popiół z paliwa zanieczyszcza wsad do spalania, a także powoduje powstawanie spieków, zakłócających pracę paleniska.

Piece długopłomienne opalane są paliwem gazowym lub ciekłym, rzadziej pyłowym. Szyb pieca wówczas wyposażony jest wtedy w dolnej części strefy ogniowej w odpowiednie palniki, usytuowane na obwodzie jego obmurza lub niekiedy we wnętrzu. Nie ma ryzyka zanieczyszczenia, ponieważ ładunek ma kontakt tylko z gorącymi spalinami.

Niektóre projekty pieców pionowych wykorzystują spalanie kombinowane do wypalania kamienia wapiennego. Piece takie posiadają palniki gazowe lub olejowe w strefie wypalania, a dodatkowo w przestrzeń przy pionowej osi pieca zasypuje się paliwo stałe (koks) w ilości dostarczającej 25% całego ciepła potrzebnego do wypalania.

Piece szybowe charakteryzują się wysoką wydajnością oraz niskim zużyciem paliwa na jednostkę produktu. Zdolności produkcyjne sięgają 500-600 ton produktu dziennie.



Rys. 6. Schemat rozkładu temperatur i podział szybu na strefy [64]

Piece szybowe mają postać pionowych rur o przekroju kołowym lub owalnym, rzadziej prostokątnym. Najdogodniejszy jest przekrój kołowy ze względu na równomierne rozmieszczenie ładowanego wsadu w szybie, a także mniejsze straty ciepła przez promieniowanie i konwekcję do otoczenia. Przekrój kołowy stosuje się do pieców krótkopłomiennych, a owalny dla pieców długopłomiennych, ponieważ płomień z palników gazowych lub olejowych ma ograniczoną głębokość wnikania do wnętrza słupa wsadu, dlatego przy dużych średnicach w osi pieca pozostawałby słup wsadu niedopalonego. Wielkość przekroju pieca zależy od konstrukcji i przeznaczenia pieca. W większości przypadków piece krótkopłomienne mają średnicę od 1,5 do 3 m. W przypadku pieców długopłomiennych o okrągłym przekroju średnica wynosi zwykle 1,7-2,2 m. Natomiast w piecach o przekroju owalnym odpowiednie średnice wynoszą 1-2 i 2-4 m. Na ogół zasada jest taka, że średnice pieców szybowych są tym mniejsze, im wyższa jest temperatura pracy. Ściany szybu w przekroju pionowym są równoległe lub lekko pochylone górną ku sobie (6- 8 stopni). Ułatwia to przesuwanie się ładunku i zapobiega powstawaniu spieków. Strefa chłodzenia może przybrać postać odwróconego stożka,

zwłaszcza w przypadku, gdy wsad po prażeniu zmniejsza swą objętość. Szyb ma zwykle wysokość od 6 do 20 m lub więcej, a wewnątrz szybu jest wyłożone materiałami ogniotrwałymi dobranymi zgodnie z warunkami pracy poszczególnych stref. Z zewnątrz piece obmurowane są warstwą cegły z wzmocnieniem opaskami stalowymi lub otoczone płaszczem stalowym o grubości 8- 16 mm. W górnej części szybu znajduje się miejsce do załadunku wsadu. Zapłon w piecach z długim płomieniem można rozwiązać na wiele sposobów. Najczęściej spotykane są palniki wbudowane w ścianę szybu. Mogą one być rozmieszczone tylko na jednym poziomie w dolnej części strefy ogniowej, czasem umieszcza się je na kilku poziomach, co pozwala wydłużyć strefę wypalania, a także wyrównuje temperatury w szybie pieca. Powietrze i spaliny w piecu szybowym zasysane są bezpośrednio między bryłami wsadu, które stawiają im duży opór. W piecach długopłomennych stosuje się albo tylko odciąg spalin na górze – piec pracuje w podciśnieniu, albo jednocześnie odciąg spalin na górze i nadmuch od dołu. W niektórych rozwiązaniach pieców szybowych długopłomiennych stosuje się recyrkulację gorącego powietrza ze strefy studzenia lub części spalin ze strefy ogniowej. Istnieją konstrukcje pieców szybowych składające się z 2- 3 współpracujących jednostek szybowych.

1.4.2 Piece obrotowe

Piece obrotowe są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. W przemyśle ceramicznym, oprócz produkcji klinkieru cementowego, piece te wykorzystywane są do prażenia kamienia wapiennego i gipsowego, prażenia i spiekania surowców ogniotrwałych: glin i kaolinów, palonek wysokoglinowych, klinkierów i koklinkierów zasadowych. Mimo szerokiego zakresu zastosowań ich konstrukcje nie różnią się w sposób zasadniczy od pieców stosowanych do wypalania klinkieru cementowego – rys. 7. W tab. 1 przedstawiono charakterystykę pieców obrotowych stosowanych w krajowym przemyśle.

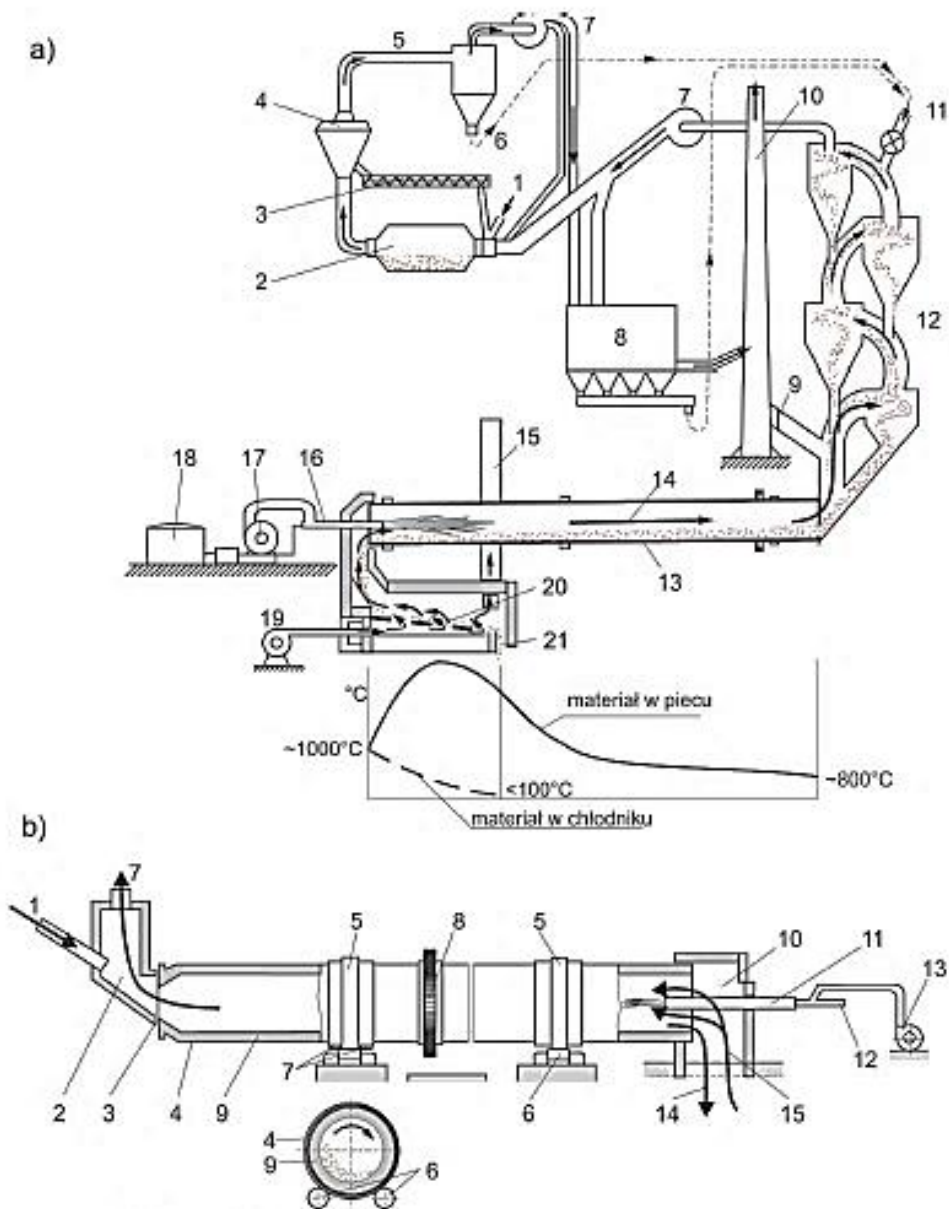
Tab. 1. Piece obrotowe do spiekania surowców ogniotrwałych [64]

Charakterystyka	Rodzaj wsadu					
	Gliny ogniotrwałe			Magnezyt		Dolomit
Długość [m]	46	60	75	60	150	65
Średnica [m]	2,5	3,0	3,2	4,0	4,5	3,5
Wydajność [t/h]	7,0	13-14	13	14-15	25,3	8,5-9,8

Charakterystyka	Rodzaj wsadu					
	Gliny ogniotrwałe			Magnezyt		Dolomit
Zużycie paliwa [%]	13	14	14	29-30	46-48	38-40

Eksploatowane obecnie piece obrotowe stanowią w pełni zmechanizowane i zautomatyzowane instalacje, w których sam piec obrotowy stanowi niekiedy tylko niewielką ich część – reaktor, w którym następuje dopełnienie procesów obróbki termicznej w maksymalnej temperaturze.

Instalacja pieca obrotowego to system połączonych ze sobą zespołów obejmujących: urządzenia przygotowujące wsad, zewnętrzne wymienniki ciepła, właściwy piec obrotowy, chłodnik wypalonego produktu, urządzenia przygotowujące i podające paliwo.



Rys. 7. Schemat instalacji piecowej do produkcji klinkieru cementowego [64]

Instalacja piecowa do produkcji klinkieru cementowego:

a) schemat instalacji: 1-nadawa surowca, 2-młyn surowcowy, 3 – przenośnik ślimakowy, 4 – klasyfikator, 5- cyklon, 6- odprowadzenie do okna zasypu mączki, 7 – odciąg gazów, 8 – elektrofiltry, 9 – zasuwa kominowa, 10 – komin, 11-okno zsywu mączki surowcowej, 12 – cyklonowy wymiennik ciepła, 13 – piec obrotowy, 14 – kierunek ruchu spalin, 15 – komin chłodnika, 16 – palnik olejowy, 17 – podajnik oleju do palnika, 18 – zbiornik oleju, 19 – wentylator powietrza studzenia, 20 – chłodnik, 21 – klinkier;

b) schemat pieca obrotowego: 1 – wsad, 2 – głowica wsadowa, 3 – uszczelnienie, 4 – pancierz pieca, 5 – pierścień toczny, 6 – rolki wspornikowe, 7 – rolki oporowe, 8 – koło zębate napędu bębna, 9 – wymurówka pieca, 10 – głowica odbiorcza, 11 – palnik, 12 – doprowadzenie paliwa, 13 – wentylator powietrza pierwotnego, 14 – wlot produktu do chłodnika, 15 – gorące powietrze wtórne z chłodnika.

Piec obrotowy to cylindryczny, wydłużony walczak stalowy wykonany z blachy o grubości 10-40 mm, umieszczony pod niewielkim kątem do poziomu (1-5 stopni) na podporach, obracający się z prędkością 0,25-2,0 obr./min. Podpory są wyposażone we wspornikowe rolki chłodzone wodą, a osadzony w płaszczu pierścień rolkowy napędza i obraca walczak pieca wyłożony materiałem ogniotrwałym. Dodatkowo podpory wyposażone są w rolki oporowe, zapobiegające przemieszczaniu się pieca wzdłuż osi podłużnej (wskutek pochylenia). Napęd pieca z bezstopniową regulacją prędkości obrotowej przenoszony jest z silnika elektrycznego poprzez przekładnie zębate na wieniec zębaty zamontowany przy pomocy sprężystych płyt stalowych na bębnie pieca, w jego centralnej części.

Górna część bębna wchodzi do głowicy podającej, przez którą podawany jest materiał wsadowy i odprowadzane są spaliny. Wsad przemieszcza się wzdłuż pieca i zsypuje się w drugim końcu, w głowicy odbiorczej, do chłodnika, gdzie następuje jego ostateczne zestudzenie. Przemieszczenie wsadu jest możliwe dzięki obrotom pieca oraz jego pochyleniu.

Głowica odbiorcza, w której znajduje się palnik to stalowa skrzynia z wnętrzem wyłożonym materiałem ogniotrwałym. Piece obrotowe najczęściej opalane są pyłem węglowym lub olejem opałowym (mazutem), rzadziej paliwem gazowym.

Piec obrotowy pracuje w przeciwnym kierunku, co pozwala na uzyskiwanie bardzo wysokich temperatur. Wsad w głowicy odbiorczej ma temperaturę zwykle ok 1000°C. Konieczne więc jest jego chłodzenie. Służą do tego tzw. „chłodniki”, które schładzają produkt za pomocą powietrza, które jednocześnie po nagrzaniu (do 450- 800°C) stosowane są jako powietrze wtórne do spalania.

Dla poprawy ekonomiki pracy cieplnej pieców obrotowych konieczne jest także odzyskiwanie ciepła zawartego w gazach opuszczających piec. Służą do tego wymienniki ciepła wewnętrzne i zewnętrzne.

Dla wsadów w postaci szlamu stosowane są tzw. koncentratory (kalcynatory) szlamu. Są to krótkie bębny posiadające na obwodzie ruszt i wypełnione pierścieniami Raschiga.

Dla pieców pracujących metodą suchą (wsad w postaci mączki) stosowane są 3- 4 stopniowe wymienniki cyklonowe.

Rozwinięciem cyklonowych wymienników ciepła jest wprowadzenie do ich zestawu dodatkowego reaktora, w którym spalana jest część paliwa (20-60%), podnosząc temperaturę podawanego wsadu do 900-1000°C. Jeszcze przed właściwym piecem następuje prawie pełna dekarbonizacja mączki surowcowej.

Przy wsadzie półsuchym mączkę z dodatkiem 12-14% wody granuluje się w granulacjach talerzowych, a następnie granule podaje się do podgrzewacza rusztem taśmowym zwanym rusztem Lepola. Spaliny z pieca zasysane są z góry na dół przez warstwę wsadu i najpierw trafiają do komory podgrzewania (kalcynacji), a następnie po odpyleniu do komory suszenia. Granule ulegają na ruszcie częściowej dekarbonizacji (do 40%), co obok poprawy wykorzystania ciepła pozwala zwiększyć wydajność instalacji.

Średnica pieca może być taka sama na całej swojej długości lub zmienna, w zależności od potrzeby dostosowania się do zjawisk zachodzących w poszczególnych strefach. Przykładowo rozszerzenie strefy suszenia, zwłaszcza w piecach dla metody mokrej, uzasadnione jest powstawaniem dodatkowych ilości gazów z odparowania wilgoci. Zwężenie strefy spiekania ma na celu wydłużenie czasu przebywania wsadu w najwyższej temperaturze.

1.4.3 Nowe technologie kalcynacji surowców ilastych

Wśród innowacyjnych technologii kalcynacji surowców ilastych należy wymienić:

- kalcynatory słoneczne [66-68],
- kalcynację mikrofalową [69,70],
- kalcynację przy użyciu plazmy [71],
- kalcynację błyskawiczną [72,73],
- kalcynację w złożu fluidalnym [74-81].

Kalcynatory słoneczne

Opracowano kalcynatory słoneczne i zbudowano ich prototypy [66-67], które miały na celu produkcję wapna lub uzupełnienie lub zastąpienie etapu wstępnego kalcynowania (rozkładu wapienia) w produkcji cementu, który wymaga temperatury ~900°C. Ostatnie badania [68] umożliwiły generowanie ciepła przemysłowego o temperaturze nawet do 1500°C. Jednakże wśród ograniczeń dla wdrożenia na szeroką skalę można wskazać wysokie koszty kapitałowe i infrastrukturalne m.in.: wymagane magazyny energii

dla zapewnienia ciągłości pracy, konieczność instalacji w miejscach o wystarczającym napromieniowaniu słonecznym.

Kalcynacja mikrofalowa

Drugą innowacyjną technologią kalcynacji jest kalcynacja mikrofalowa. Większość zastosowań mikrofalowego ogrzewania tlenków stałych służy do spiekania, a technologia ta została zademonstrowana do produkcji klinkieru [69]. Metoda ma potencjał, ale występują trudności w optymalizacji procesu. W zależności od częstotliwości mikrofal promieniowanie będzie przenikać od kilku mm do zaledwie kilku cm, co jest jedną z wad stosowania promieniowania mikrofalowego do podgrzewania większych części. Po dehydroksylacji zaobserwowano spadek rezystywności, a następnie wzrost szybkości ogrzewania (do 500°C/min) [70], co stwarza ryzyko rekrytalizacji i spiekania.

Obróbka termiczna surowców ilastych przy użyciu plazmy

Przeprowadzone zostały również badania nad obróbką termiczną surowców ilastych przy użyciu plazmy (zjonizowany gaz) [71]. W kontekście kalcynacji surowców ilastych ta metoda może być pod pewnymi względami podobna do kalcynacji błyskawicznej, w której surowe materiały w postaci proszków są przepuszczane przez strefę o wysokiej temperaturze z dużą prędkością. W metodzie tej jako czynnik nośny może być wykorzystana para, powietrze, argon, hel, wodór, a nawet tlenek węgla IV. Jednak jest prawdopodobne, że bardzo wysoka temperatura, nawet do > 20 000°C będzie stanowić problem dla kalcynacji materiałów ilastych nawet przy bardzo krótkich czasach ekspozycji.

Metoda błyskawicznej kalcynacji

Metoda błyskawicznej kalcynacji (błyskawicznego ogrzewania), polega na kalcynacji ziaren bardzo drobno zmielonego surowca ilastego w czasie liczącym w sekundach (0,5- 12 s), zaletą metody jest wysoka efektywność energetyczna ze względu na możliwość realizacji kilku cykli odzysku ciepła oraz wysoką aktywność pucalanową otrzymanego metakolinitu, jednak w tej metodzie wymagane jest suszenie oraz mielenie pierwotnego materiału ilastego na proszek, gdzie 90% ziaren będzie mniejsza niż 2 μm [72-73].

Kalcynację błyskawiczną można przeprowadzić w gazowym piecu zawieszinowym. Działanie pieców zawieszinowych jest podobne do działania pieców fluidyzacyjnych. W obu

przypadkach wsad unoszony jest przez strumień gazów. Znaczącą różnicą jest to, że prędkość ruchu gazów jest większa od szybkości opadania ziaren, dzięki czemu ziarna są unoszone w górę. Ponadto gazy wyrzucane są z pojedynczej „dyszy”, stąd największą siłę nośną ma strumień gazu w części środkowej. Istota działania pieców zawieszinowych polega na tym, że na strumień gorących spalin, poruszających się z dużą prędkością wprowadza się drobnoziarnisty materiał. Spaliny porywają ze sobą cząstki utrzymując je przez pewien czas w zawieszeniu. Odbiór materiału po kalcynacji może odbywać się w dwojaki sposób: w cyklonach do których kieruje się spaliny, lub z dna komory roboczej, gdzie opada materiał po procesie kalcynacji.

Kalcynacja materiałów ilastych w warstwie fluidalnej

Zjawisko fluidyzacji

Istota procesu fluidyzacji polega na wytworzeniu warstwy fluidalnej, przypominającej wrzącą ciecz i składającej się z przepływającego w górę gazu oraz zawieszonych i cyrkulujących w nim drobnych cząstek ciała stałego.

Warstwa sypkiego materiału o możliwie jednakowej wielkości drobnych ziaren, po zasypaniu do pionowej kolumny pozostaje w spoczynku do momentu, aż przez wielootworowe dno będzie podawany sprężony gaz. Przy pewnej jego prędkości, tzw. krytycznej, następuje zrównanie jego nadciśnienia z ciśnieniem statycznym słupa materiału. Od tego momentu zaczyna się proces fluidyzacji, który przejawia się poprzez rozluźnienie słupa materiału i wzrostem jego objętości, a poszczególne ziarna warstwy zaczynają się poruszać i przesuwać względem siebie. Przy stałej prędkości przepływu gazu słup zawieszonych w nim cząstek utrzymuje się na stałym poziomie. Gdy prędkość przepływu powietrza jest większa od prędkości swobodnego opadania ziaren, zostają one wydmuchane z kolumny. Zjawisko to nazywane jest transportem pneumatycznym. Przerwa w dopływie gazu, powoduje, że cząstki stałe opadają na dno kolumny tworząc nieruchomą warstwę.

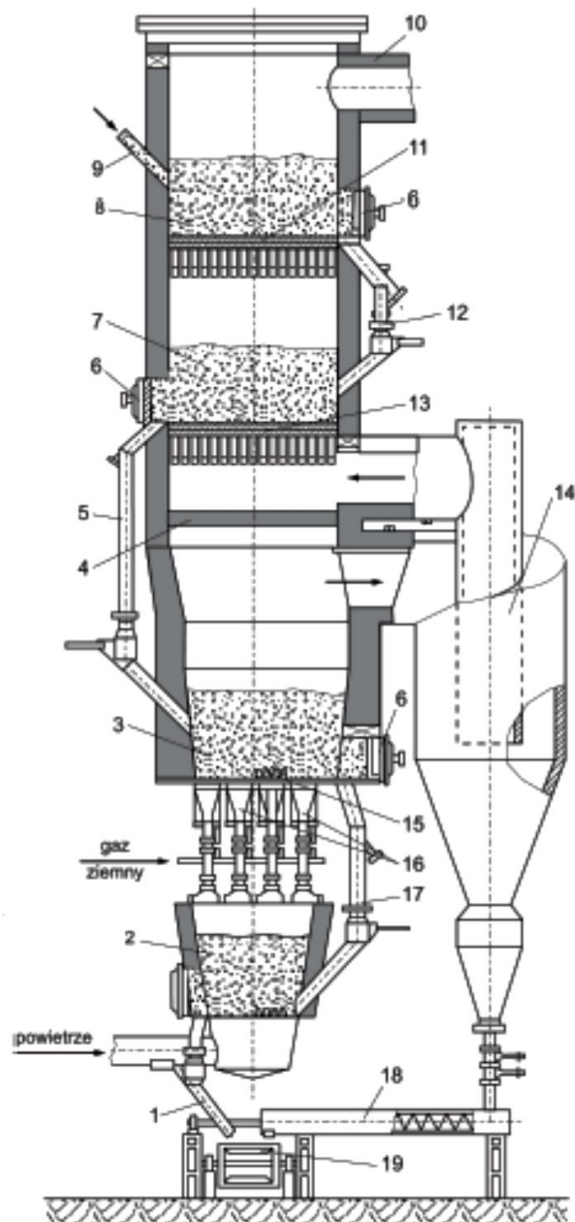
Budowa pieców fluidyzacyjnych do produkcji wapna palonego

Piece fluidyzacyjne są obecnie wykorzystywane w przemyśle do produkcji wapna palonego [64,65]. Najczęściej są opalane gazem lub mazutem, a medium fluidyzacyjnym warstwy są gorące spaliny, co pozwala na jednoczesną obróbkę cieplną wsadu

(wypalanie). Szczególnie trudną kwestią w piecach fluidyzacyjnych jest osiągnięcie w piecu równomiernej temperatury. W warstwie fluidalnej poprzeczne mieszanie zachodzi w znikomym stopniu, dlatego paliwo musi być wprowadzane równomiernie na całej powierzchni perforowanego dna. W przypadku gazów problem ten rozwiązany jest poprzez specjalne wielootworowe palniki, do których wdmuchuje się mieszanę gazowo- powietrzną. W przypadku opalania mazutem używa się rozpylacza, który równomiernie rozprowadza się w warstwie fluidalnej. Podczas rozpylania spala się on w całej objętości warstwy. Dlatego w piecach opalanych mazutem medium upłynniającym jest wdmuchiwane od dołu powietrze. Mazut wtryskuje się bezpośrednio w strefie wypalania.

Na rys. 8 przedstawiono schemat opalanego gazem pieca fluidyzacyjnego do produkcji 300-1000 t/dobę wapna palonego. Stosowany kamień wapienny charakteryzuje się następującymi frakcjami: 0,2-0,6 mm, 0,2-0,3 mm lub 12-25 mm.

Piec dzieli się na 4 strefy, które stanowią odrębne komory: strefa podgrzewania wstępnego, strefa podgrzewania, strefa wypalania, strefa studzenia. We wszystkich komorach procesy wypalania zachodzą w warstwach fluidalnych. Komory podgrzewania posiadają ceramiczne perforowane dno wykonane ze specjalnych kształtek, łączonych ze sobą połączeniem typu wpust-wypust. Kształtki te posiadają odpowiednio wyprofilowane otwory o średnicy ok 60 mm. Dno strefy wypalania wykonane jest ze stalowej płyty z 192 otworami, w które wkręcane są wielootworowe palniki. Komory połączone są pomiędzy sobą rurami przesypnymi. Powietrze po schłodzeniu produktu w komorze dostaje się do kolektora i palników w komorze wypalania. Spaliny z tej komory są odbierane tzw. gorącym cyklonem i po oddzieleniu z nich pyłu zawracane są pod ruszt komory podgrzewania, a z niej poprzez ruszt do komory podgrzewania wstępnego. Po przejściu przez warstwę wsadu odciągane są do komina. Wsad zasypywany jest poprzez zasilacz ślimakowy. Produkt z pieca ma temperaturę około 100°C. W przypadku pieców bez strefy studzenia, temperatura produktu wynosi 800-850°C.



Schemat pieca fluidyzacyjnego do wypalania wapna: 1 – zsyp, 2 – komora studzenia, 3 – komora wypalania, 4 – pełny trzon ceramiczny, 5, 12, 17 – przesypy, 6 – właz, 7 – komora podgrzewania I, 8 – komora podgrzewania II, 9 – wsyp surowca, 10 – odciąg surowca, 11, 13 – ceramiczne trzony wielootworowe, 14 – gorący cyklon, 15 – rura palnikowa, 16 – kolektor powietrzny, 18 – przenośnik ślimakowy, 19 – przenośnik taśmowy.

Rys. 8. Schemat pieca fluidyzacyjnego do wypalania wapna [64]

W tab. 2 na przykładzie kamienia wapiennego do produkcji wapna palonego porównano frakcje surowca wykorzystywanego w omawianych technologiach pieców szybowych, obrotowych i fluidyzacyjnych [64 i 65].

Tab. 2. Porównanie frakcji surowca wykorzystywanego w technologiach pieców szybowych, obrotowych i fluidyzacyjnych na przykładzie kamienia wapiennego do produkcji wapna palonego [64 i 65]

Rodzaj technologii	Piece szybowe	Piece obrotowe	Piece fluidyzacyjne
Uziarnienie kamienia wapiennego do produkcji wapna palonego	50-120 mm	15-50 mm	0,2-0,6 mm, 0,2-0,3 mm lub 12-25 mm.

Badania kalcynacji w złożu fluidalnym

Badania nad kalcynacją surowców ilastych w złożu fluidalnym w skali laboratoryjnej [74- 80] i instalacji pilotażowej [81] potwierdzają wysoki potencjał tej technologii.

W pracy [77] wykorzystano prażenie fluidalne do ekstrakcji wanadu z węgla kamiennego, natomiast w pracy [78] technologia złoża fluidalnego została wykorzystana do odzysku hematytu niskiej jakości podczas prażenia magnesującego. Z kolei Shuai [79] zbadał wpływ temperatury kalcynacji na zachowania aktywacyjne kaolinu przez kalcynację w złożu fluidalnym. Wskaźnikami oceny produktów kalcynowanych były: utrata wagi, biel po wypaleniu, chemiczne zapotrzebowanie na tlen i stopień rozpuszczenia aluminium. Ponadto omówiono zjawiska termiczne i mechanizm reakcji za pomocą TG-DSC, XRD, FT-IR, PSD i SEM. Surowy kaolin zastosowany w tym badaniu zebrano z Shuozhou (prowincja Shanxi, Chiny). Eksperymenty kalcynacji w złożu fluidalnym przeprowadzono w niestandardowym złożu fluidalnym w skali laboratoryjnej. Podczas eksperymentu do reaktora podawano próbkę 15 g surowca i ogrzewano reaktor do pożądanej temperatury z prędkością 10°C/min, a następnie podawano powietrze o wysokiej czystości przy stałej szybkości przepływu 800 cm³/min w celu utworzenia atmosfery prażenia. Próbkę była mielona na sucho do 15 μm, zajmując 85% powierzchni właściwej 1,99 m²/g, przy minimalnej prędkości fluidyzacji 0,07 m/s. Kalcynacja trwała 180 min. Następnie złożo szybko ochłodzono do temperatury pokojowej azotem i pobrano próbki do analizy. Wyniki analiz dowiodły, że kalcynacja w złożu fluidalnym jest wydajną technologią aktywacji termicznej w celu uzyskania kalcynowanego kaolinu o doskonałych właściwościach podczas utrzymania odpowiedniego reżimu temperaturowego. Temperatura kalcynacji była istotnym czynnikiem determinującym właściwości i krystaliczność kalcynowanych w złożu fluidalnym produktów. Kaolin kalcynowany w temperaturze 600–900°C został przekształcony w nieregularny i amorficzny metakaolin o

doskonałych właściwościach. Wyeliminowano zjawisko rekrystalizacji do mulitu, co ma miejsce, gdy temperatura kalcynacji wynosi ponad 1000°C.

W wyniku prac [81] zaprojektowano przeciwprądowy kalcynator ze złożem fluidalnym do aktywacji termicznej łąw oraz uruchomiono pilotażową instalację do produkcji pucolany o wydajności 2 ton na dobę w Sri Ram Institute for Industrial Research. Materiał do produkcji pucolany stanowiły wysuszone grudki surowca ilastego rozdrobione do 1,68 mm (10 w skali Mesh). Kalcynator fluidalny zasilany był olejem. Przeprowadzone badania wykazały, że technika złoża fluidalnego może być skutecznie wykorzystywana do produkcji pucolany, oferując potencjalne korzyści w zakresie oszczędności energii (paliwa), wysokiego współczynnika przenikania ciepła, wysokiego kontaktu gorących gazów z cząstkami surowca, gwarancji jednolitej temperatury i jednorodności produktów, krótkich czasów retencji oraz łatwej obsługi i konserwacji. Na podstawie tych badań National Buildings Organization w Sultanpur w Delhi stworzyła zakład demonstracyjno-produkcyjny o wydajności 20 ton dziennie, w którym produkowana jest pucolana o jednolitej jakości, zgodna ze specyfikacjami IS.

2 TEZY PRACY

W przemyśle glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych surowce ilaste są powszechnie używane jako nośnik Al_2O_3 , stanowiący o ogniotrwałości wytwarzanych wyrobów. Surowce ilaste ze swojej mineralogicznej natury zawierają wodę strukturalną, która stanowi w nich tzw. „stratę prażenia” (kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, haloizyt $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Woda strukturalna minerałów ilastych oddziela się z ich składu w temperaturze 600 - 850°C, dlatego w materiale ogniotrwałym pracującym w wysokiej temperaturze woda strukturalna nigdy nie występuje. Obecność wody w nośniku Al_2O_3 jest balastem zbędnym i uciążliwym (z zakupionej tony materiału otrzymuje się zwykle około 860 kg produktu ogniotrwałego; jest to strata, stąd nazwa strata prażenia). Dodatkowo na odprowadzenie wody strukturalnej potrzebna jest znaczna ilość energii cieplnej. Stąd zrozumiałe jest zainteresowanie przemysłu materiałów ogniotrwałych surowcami kalcynowanymi, w których nie ma już wody strukturalnej, węgla oraz węglanów, a wytwarzanie wysokogatunkowych kalcynatów ilastych uwarunkowane jest odpowiednio efektywną (uzyskana wysoka jakość produktu) i ekonomiczną (niski koszt wytworzenia) technologią kalcynacji.

Dotychczas stosowane metody wypalania w obrotowych piecach cementowych, przy ograniczonym współczynniku nadmiaru powietrza i długim czasie kalcynacji (nawet do kilku godzin) nie gwarantują całkowitego spalenia węgla towarzyszącego surowcom ilastym. Ze względu na trudności w kontroli temperatury w omawianych w przeglądzie literatury technologiach może dochodzić do rekrystalizacji i tworzenia nowej stabilnej fazy (mulit, krystobalit itp.) prowadząc do zmniejszenia reaktywności produktu kalcynowanego [82].

Wykorzystanie technologii fluidalnej pozwala na lepszą kontrolę temperatury, zapewnia dużo lepsze warunki wymiany ciepła i masy. Dzięki temu pozwala znacznie skrócić czas potrzebny na przeprowadzenie procesu kalcynacji oraz uzyskanie dobrej jakości produktu ze względu na możliwość precyzyjnej kontroli temperatury oraz całkowite wypalenie substancji organicznych.

Procesy spalania fluidalnego zostały szeroko rozpoznane w aspekcie zastosowania tej technologii w kotłach energetycznych (kotły fluidalne). Jednak procesy fluidalnego

wypalania materiałów niepalnych są mało poznane, szczególnie w kontekście ciągłego zasilania reaktora fluidalnego przy jednoczesnym wyprowadzaniu materiału skalcynowanego (produktu) ze strefy reakcji.

Stan wiedzy i praktyczne potrzeby w omawianym zakresie pozwoliły na sformułowanie następujących tez rozprawy doktorskiej:

1. Wykorzystanie technologii fluidalnej umożliwia kalcynowanie granulatów wzbogaconych, dając możliwość regulowania składu chemicznego i standaryzacji produktów na potrzeby odbiorcy.
2. Zastosowanie technologii fluidalnej w procesie kalcynacji surowców ilastych pozwala na obniżenie energochłonności procesu wynikającej z obniżenia temperatury wypalania z około 1000°C w dotychczas stosowanych technologiach do 850°C, a nawet niżej (750 i 650°C) przy zachowaniu wysokiego stopnia kalcynacji w całej objętości materiału.
3. Uzyskanie stabilnego, ustalonego złoża fluidalnego determinowane jest właściwościami materiału ilastego, jego uziarnieniem i zawartością wilgoci.
4. Kalcynacja surowców ilastych w warunkach fluidalnych wymaga znacznie krótszego czasu w stosunku do czasu procesu zachodzącego w piecu obrotowym i szybowym.
5. Podczas kalcynacji fluidalnej następuje całkowite wypalenie zanieczyszczeń węglowo-organicznych, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie ich do wspomagania energetycznego procesu kalcynacji.
6. Możliwe jest zastosowanie paliwa węglowego do procesu kalcynacji w reaktorze fluidalnym.
7. Zastosowanie paliwa węglowego w reaktorze fluidalnym wymaga odpowiedniego doboru rodzaju paliwa, a także jego wcześniejszego przygotowania do procesu.

3 CEL I ZAKRES PRACY

Celem rozprawy doktorskiej jest szczegółowa analiza termicznego wzbogacania wysokoglinowych materiałów ilastych w postaci granulatów w warstwie fluidalnej.

Realizacja celu była możliwa dzięki badaniom eksperymentalnym przeprowadzonym w następującym zakresie:

Etap 1

EKSPERYMENTALNE BADANIA MOŻLIWOŚCI KALCYNOWANIA GRANULOWANEGO WZBOGACONEGO MATERIAŁU ILASTEGO W WARSTWIE FLUIDALNEJ

1. Charakterystyka materiału badawczego oraz wyznaczenie parametrów procesu kalcynacji, w tym:
 - analiza techniczna,
 - analiza chemiczna,
 - analiza rozkładu ziarnowego,
 - oznaczenie parametrów procesu fluidyzacji.
2. Badania eksperymentalne procesu fluidyzacji wybranych do kalcynacji materiałów w temperaturze otoczenia.
3. Badania eksperymentalne wysokotemperaturowej kalcynacji surowców ilastych w reaktorze fluidalnym:
 - ustalenie warunków procesowych (temperatura, prędkość fluidyzacji, czas kalcynacji),
 - badania kalcynacji surowców ilastych w procesie fluidyzacji,
 - badania weryfikujące proces kalcynacji tj.: wyznaczenie straty prażenia oraz stopnia kalcynacji,
 - porównanie rozkładu ziarnowego materiału wsadowego i produktu kalcynacji.

Etap 2

BADANIA EKSPERYMENTALNE KALCYNACJI FLUIDALNEJ W REAKTORZE ZASILANYM PALIWEM WĘGLOWYM

1. Badania kalcynacji surowców ilastych w reaktorze fluidalnym zasilanym paliwem węglowym, w tym:
 - ustalenie parametrów materiału ilastego,
 - ustalenie parametrów warstwy fluidalnej,
 - analiza techniczna paliwa oraz obliczenie zapotrzebowania na paliwo do procesu kalcynacji,
 - badania kalcynacji materiału w reaktorze zasilanym paliwem węglowym, ze względu na: rodzaj węgla, uziarnienie węgla i udział masowy węgla we wsadzie,
 - badania weryfikujące proces kalcynacji tj.: wyznaczenie straty prażenia oraz stopnia kalcynacji,
 - analiza rozkładu ziarnowego surowca oraz produktu kalcynacji.

4 EKSPERYMENTALNE BADANIA MOŻLIWOŚCI KALCYNOWANIA GRANULOWANEGO WZBOGACONEGO MATERIAŁU ILASTEGO W WARSTWIE FLUIDALNEJ

4.1 MATERIAŁ BADAWCZY

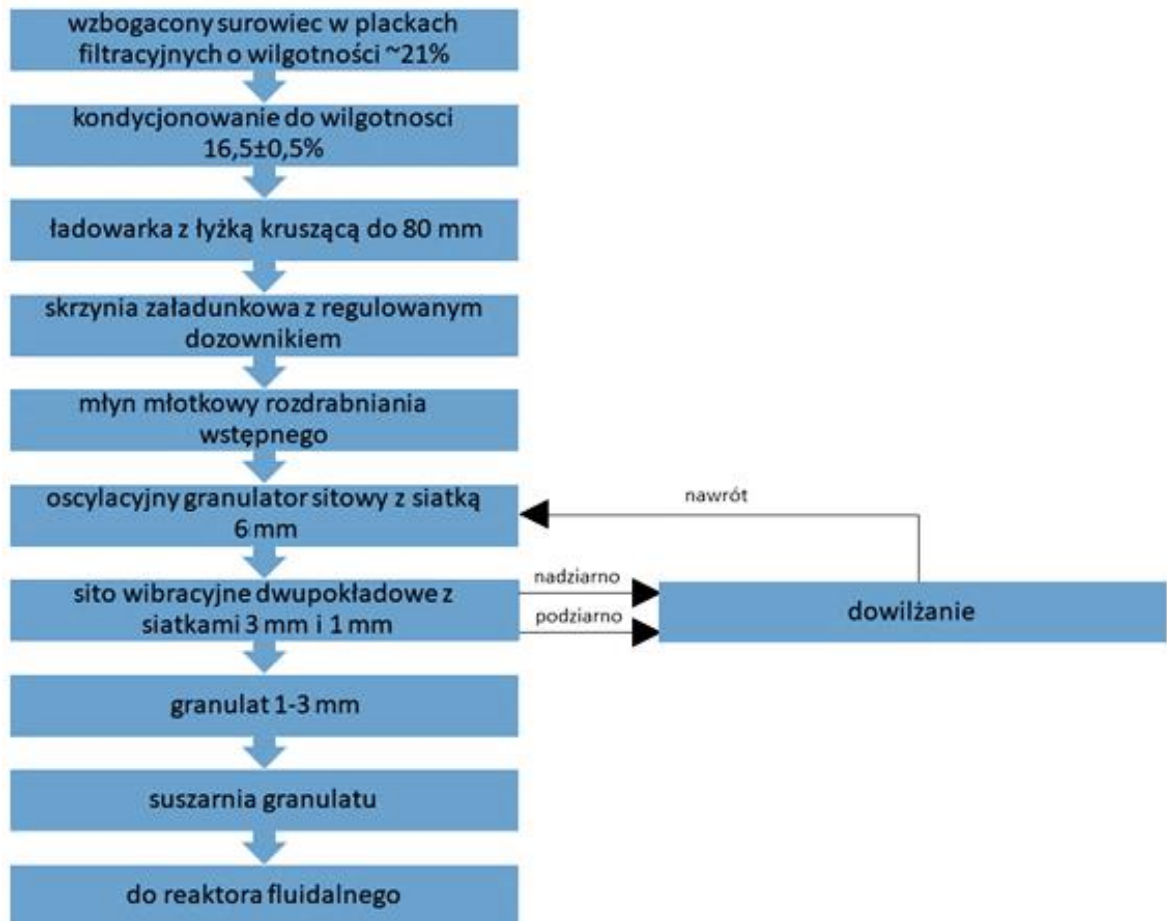
Z uwagi na fakt, iż pierwotny materiał ilasty stanowią subdrobne ziarna (poniżej kilkunastu μm) niemożliwe do fluidyzacji, w pracy zdecydowano się na nowatorskie rozwiązanie polegające na wcześniejszym przygotowaniu granulatów ilastych.

Materiał badawczy stanowiły zatem granulowane iły wzbogacone z polskich pokładów towarzyszących węglu brunatnemu, pozyskane w procesie oczyszczania wód płuczkowych, które są kompleksowo wzbogacane przez wysokoglinowy kaolin towarzyszący złożom kwarcu żyłowego. Surowce kaolinowe z tych złóż stanowią w procesie wzbogacania iłów pomoc filtracyjną, dzięki której możliwe jest wzbogacanie. W produkcji materiałów ogniotrwałych, granulaty i mączki kalcynowane znajdują zastosowanie do produkcji wyrobów szamotowych bloczków i kształtek do wytwarzania betonów ogniotrwałych średniej ogniotrwałości. Potencjalni odbiorcy kalcynowanych granulatów to zakłady wyrobów sanitarnych, kaflarnie, zakłady płytek wielkowymiarowych, zakłady wytwarzania materiałów ogniotrwałych dla hutnictwa oraz producenci betonów ogniotrwałych. Możliwość kalcynowania granulowanych surowców wzbogaconych pozwoli na regulowanie składu chemicznego i rozkładu ziarnowego produktu, a w konsekwencji prowadzi do standaryzacji produktów dla różnych odbiorców rynkowych.

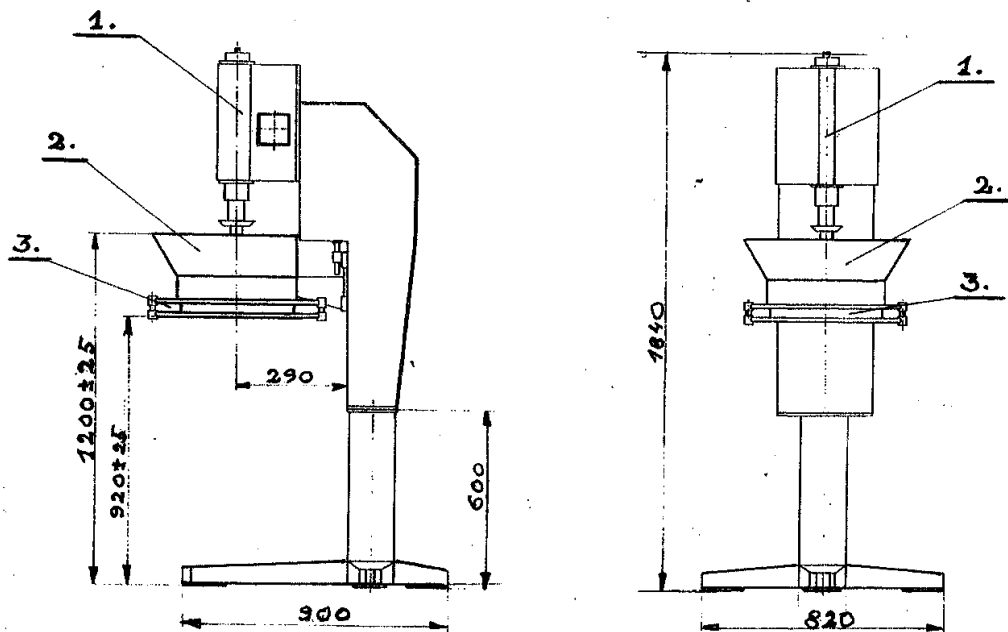
4.1.1 Proces granulacji wzbogaconego materiału ilastego

Wykorzystane w badaniach granulaty zostały wytworzone we współpracy z CEWAP sp. z o. o. w Bolesławcu. Schemat blokowy wytwarzania granulatu do badań przedstawia rys. 9. W procesie granulowania wymagane jest, by wzbogacony surowiec wykazywał wilgotność standaryzowaną w wąskim zakresie tj. $16\pm 0,5\%$. W celu zapewnienia takiej wilgotności placki filtracyjne wzbogaconego surowca poddawano kondycjonowaniu w warunkach atmosferycznych i po uzyskaniu wymaganej wilgotności rozdrabniano wstępnie w półtechnicznym młynie młotkowym o średnicy 800 mm, wyposażonym

w przegrodę ewakuacyjną 16 mm. Wstępnie rozdrobniony surowiec granulowano następnie na przecierającym granulatorze sitowym – rys. 10. Granulator o działaniu posuwisto obrotowym składa się z kolumny podstawy, na której zamocowany jest mechanizm posuwisto obrotowy (1), misy na wstępnie rozdrobniony surowiec do granulowania (2), regulowanej w pionie w granicach ± 25 mm w stosunku do posuwisto obrotowego przecieraka z pierścieniem oraz (3) zamocowania sita przecierającego.



Rys. 9. Schemat blokowy wytwarzania granulatu do fluidyzacji



1- mechanizm posuwisto-obrotowy, 2 - misa zasilanie, 3- zamocowanie sita do przecieraka.

Rys. 10. Przecierak sitowy posuwisto obrotowy do granulowania

W próbach otrzymywania granulatów stosowano sita tkane o boku oczka 3, 4 i 6 mm oraz sito perforowane z otworami okrągłymi o średnicy 6mm. Uzyskany z przecieraka granulát poddawano rozsiewaniu na klasy ziarnowe na sicie wibracyjnym.

Ze względu na wymagania przyszłych odbiorców wysiano następujące klasy ziarnowe:

- granulát 0,5-5 mm przy przecieraniu przez sito 6,0 mm,
- granulát 0,5-3 mm przy przecieraniu przez sito 6,0 mm,
- granulát ≤ 1 mm jako przesiew sita 1,0 mm przy przecieraniu przez sito 3,0 mm,
- granulát 1,0-3,0 mm przy przecieraniu przez sito 4,0 mm,
- granulát ≤ 3 mm jako przesiew sita 3,0 mm przy przecieraniu przez sito 4,0 mm.

Uzyskane z procesu rozsiewania granulátów podziarno i nadziarno dowilżano, mieszano do stanu homogenizacji i nawracano do przecierania, tak że całość surowca przeznaczonego do granulowania otrzymywano ostatecznie w postaci granulátu o złożonej klasie ziarnowej.

Wysiane granulaty, o wymaganej klasie ziarnowej poddawano suszeniu na ślimakowej suszarni z ogrzewaną rurą ślimakową, którą skonstruowano specjalnie

do celów obserwacji procesu suszenia w warunkach transportu ślimakowego. W tych warunkach granulaty ulegały otoczeniu, szczególnie w pierwszym przejściu przez ślimak suszarni, gdy wilgotność granulatu jest najwyższa. Wsuszenie granulatu, poniżej 5% wilgotności uzyskiwano po 4 lub 5 krotnym przejściu granulatu przez suszarnię.

4.1.2 Charakterystyka materiału badawczego

Prace badawcze dotyczyły 4 grup materiałów, zróżnicowanych pod względem składu chemicznego oraz uziarnienia. Materiały zostały przygotowane według wytycznych potencjalnych odbiorców kalcynatów.

Po analizie: chemicznej, technicznej, ziarnowej oraz po wyznaczeniu parametrów fluidyzacji część z nich została wytypowana do opisanych w pracy badań procesu kalcynacji.

W pierwszym etapie zbadano następujące rodzaje materiałów:

A – kaolin wzbogacany przemysłowo na granicy podziałowej 100 μm . Składnik użyteczny wykazuje wysoką zawartość Al_2O_3 (około 40%).

- granulaty <2 mm;

B – surowiec ilasty kompleksowo wzbogacany przez wysokoglinowy kaolin towarzyszący złożom kwarcu żyłowego. W produkcie wzbogaconym stosunek masowy substratów wynosi 1:1. Wzbogacenie ma na celu podwyższenie zawartości Al_2O_3 i obniżenie zawartości Fe_2O_3 .

- granulaty <5 mm;
- granulaty <3 mm;
- granulaty <1 mm;
- granulaty 1-3 mm;

C – surowiec ilasty o bardzo wysokim stopniu zawęglenia (ok. 4,5%), wzbogacany laboratoryjnie na granicy podziałowej 100 μm . Surowiec przygotowany w celu zaobserwowania możliwości wykorzystania zawęglenia jako paliwa w procesie kalcynacji.

- granulaty <2 mm;

D – surowiec ilasty napowietrzony i nawęglony zawiesiną węgla brunatnego (ok. 20%), stabilizowany klejem kostnym (ok. 1%), odwodniony elektrokinetycznie, granulowany sitowo.

- granulaty 1-4 mm;

- granulāt <1 mm;

4.1.3 Metodyka analizy technicznej oraz ziarnowej surowców ilastych

Analiza techniczna surowców ilastych ze względu na brak dedykowanych norm została przeprowadzona zgodnie z Polskimi Normami stosowanymi do paliw stałych. Podczas analizy technicznej wykorzystano suszarkę elektryczną, analizator termogravimetryczny, piec muflowy oraz wagę laboratoryjną o dokładności 0,001 g.

Oznaczenie zawartości wilgoci zostało przeprowadzone dwiema metodami:

- 1) metodą suszarkową z próbki analitycznej zgodnie z normą PG-G-04511:1980 – Paliwa stałe,
- 2) przy wykorzystaniu analizatora TGM800 - termogravimetrycznego analizatora wilgoci LECO – rys. 11.



Rys. 11. Termogravimetryczny analizator wilgoci LECO

Oznaczenie zawartości części lotnych przeprowadzono według normy PN-81/G-04516. Oznaczenie zawartości itu przeprowadzono metodą powolnego spopielenia według normy PN-80/G-04512.

Analizę ziarnową przeprowadzono za pomocą automatycznego analizatora wielkości cząstek AWK Drop Particle Analyzer. Na podstawie zmierzonych wielkości obliczono

charakterystyczne średnice zastępcze (równanie 7-11) oraz rozkłady ziarnowe materiału, które jednoznacznie określają poddany analizie zbiór cząstek.

Wykaz oznaczeń:

n - całkowita liczba ziaren [-],

n_i - ilość cząsteczek w danej klasie pomiarowej [-],

d_i - średnica odpowiadająca środkowi każdego i -tego przedziału [μm],

A_i - udział danej frakcji w całej partii materiału [-],

d_n - średnia arytmetyczna średnica [μm],

d_s - średnia powierzchniowa średnica [μm],

d_v - średnia objętościowa średnica [μm],

d_a - średnia objętościowa średnica zważona wg powierzchni (średnica Sautera) [μm],

d_{geo} - średnica geometryczna [μm],

D_{med} - mediana, średnica cząstek wyznaczających dokładnie 50% rozkładu [μm],

D_{mod} - modana, średnica cząstek najbardziej znaczących w rozkładzie [μm].

Średnia arytmetyczna średnica:

$$d_n = \sum_i A_i * d_i \quad (7)$$

Średnia powierzchniowa średnica:

$$d_s = \sqrt{\sum_i A_i * d_i^2} \quad (8)$$

Średnia objętościowa średnica:

$$d_v = \sqrt[3]{\sum_i A_i * d_i^3} \quad (9)$$

Średnia objętościowa średnica zważona wg powierzchni (średnica Sautera):

$$d_a = \frac{d_v^3}{d_s^2} \quad (10)$$

Średnica geometryczna:

$$d_{geo} = \frac{\sum_i (n * \log(d_i))}{\sum_i n} \quad (11)$$

gdzie A_i – udział danej frakcji w całej partii materiału:

$$A_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (12)$$

4.1.4 Analiza chemiczna oraz techniczna materiałów ilastych

Badania składu chemicznego itów wykonano dla materiałów pozbawionych wilgoci przemijającej oraz wody związanej krystalicznie [83]. W tab. 3 zestawiono wyniki analizy chemicznej surowców ilastych. Niezamieszczona w tabeli próbka D składała się w 80% z próbki B, 19% pyłu węgla brunatnego oraz 1% dodatku kleju kostnego. Wyniki oznaczenia zawartości węglowych substancji organicznych przedstawiono w tab. 4 [83]. Natomiast wyniki analizy technicznej w tab. 5.

Tab. 3. Wyniki analizy chemicznej surowców ilastych [83]

Związek chemiczny	A	B	C
SiO ₂	54,10%	58,50%	58,90%
Al ₂ O ₃	41,70%	32,70%	32,80%
Fe ₂ O ₃	1,07%	2,51%	2,01%
TiO ₂	0,58%	2,01%	1,52%
CaO	0,16%	0,33%	0,22%
MgO	0,24%	0,61%	0,45%
K ₂ O	0,37%	2,99%	2,16%
Na ₂ O	0,05%	0,11%	0,05%
inne	1,73%	0,24%	1,89%
razem	100%	100%	100%

Tab. 4. Zawartość węglowych substancji organicznych [83]

	A	B	C	D
Węglowe substancje organiczne	0,04%	0,14%	4,47%	18,67%

Tab. 5. Wyniki analizy technicznej surowców ilastych

Granulacja	Wilgoć [%]	Zawartość części lotnych [%]	Zawartość itu [%]
A			
<2 mm	6,20	1,78	92,02
B			
<5 mm	8,54	1,15	98,63
<1 mm	0,12	1,01	98,87
<3 mm	0,08	1,06	98,45
1-3 mm	0,11	0,61	97,43
C			
<2 mm	7,00	2,05	90,95

Granulacja	Wilgoć [%]	Zawartość części lotnych [%]	Zawartość ity [%]
D			
1-4 mm	2,44	19,42	78,14
<1 mm	0,93	18,36	80,71

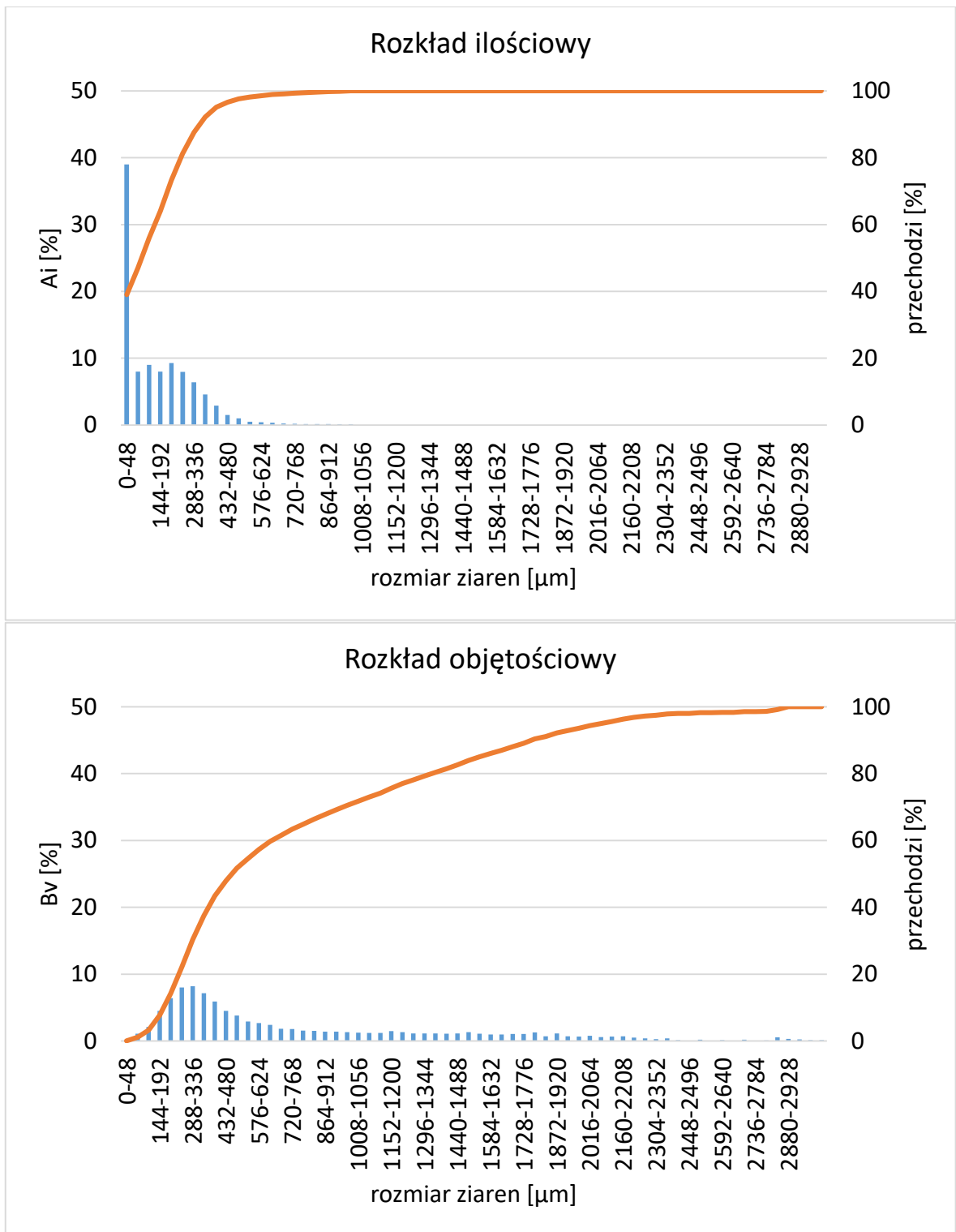
Surowiec o największym uziarnieniu (B <5 mm) charakteryzował się najwyższą zawartością wilgoci, natomiast najniższą zawartość wilgoci wykazywał materiał B o uziarnieniu <3 mm. Iły grupy D po procesie nawęglania miały zawartość części lotnych w zakresie 18-19,5%.

4.1.5 Analiza ziarnowa materiałów ilastych

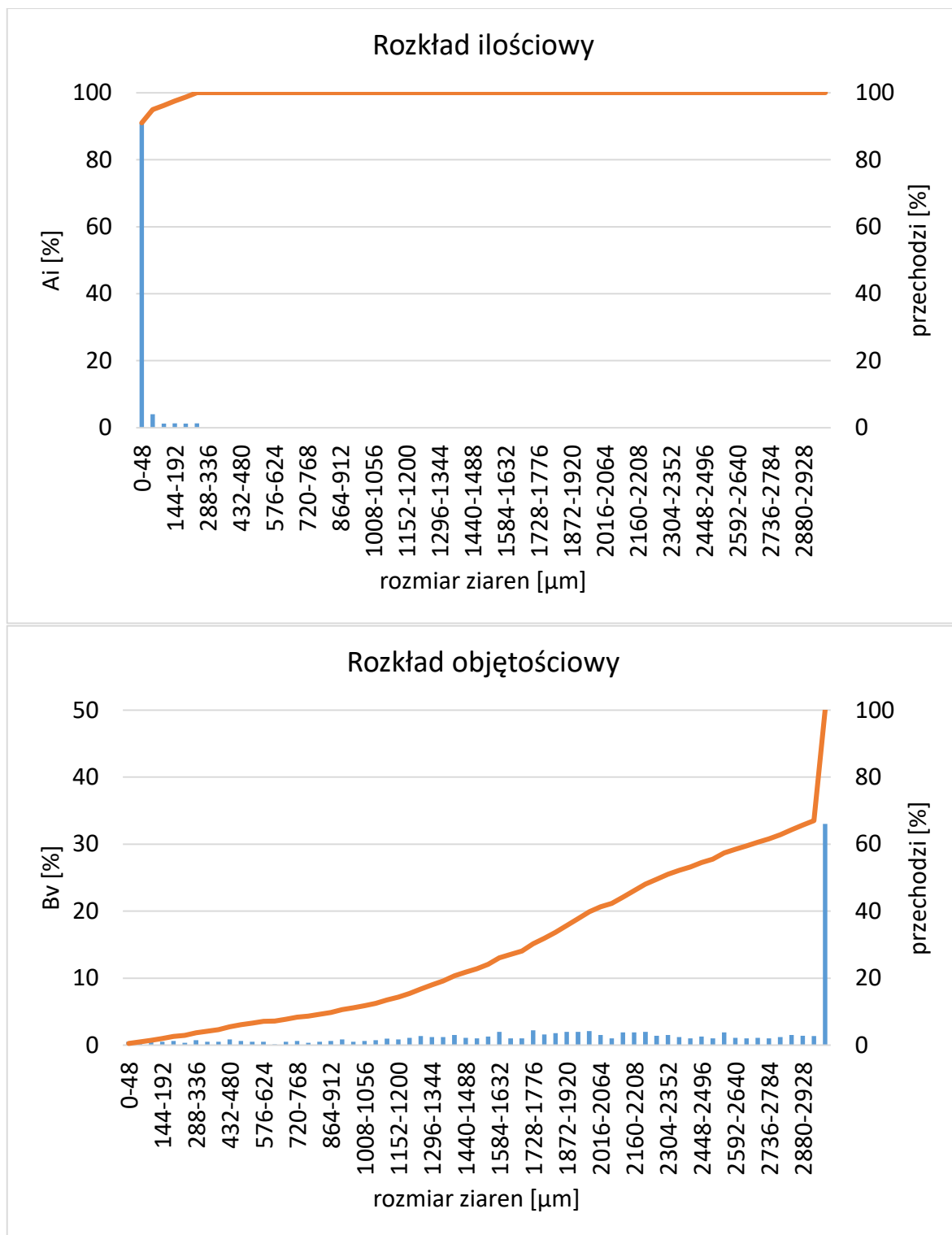
W tab. 5. przedstawiono obliczone średnice wszystkich analizowanych materiałów, natomiast na rys. 12-19 przedstawiono średnie rozkłady ilościowe i objętościowe wszystkich materiałów. Krzywa zaznaczona kolorem pomarańczowym przedstawia krzywą skumulowaną.

Tab. 6. Obliczone średnice materiałów

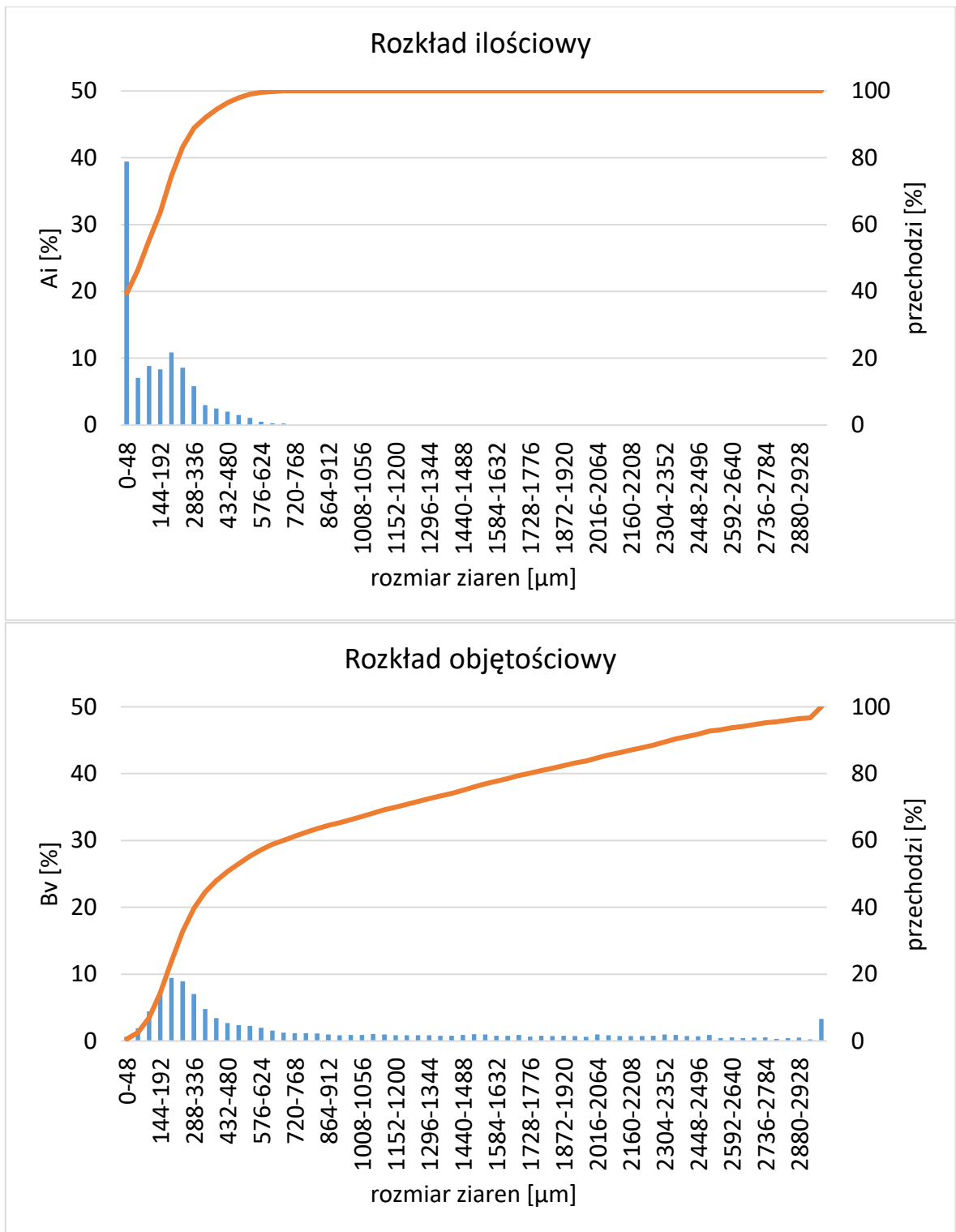
Średnice	Materiał							
	A <2 mm	B <5 mm	B <1 mm	B <3 mm	B 1-3 mm	C <2 mm	D 1-4 mm	D <1 mm
d_n [μm]	164,7	57,5	177,0	159,7	242,7	80,2	165,3	155,7
d_s [μm]	224,7	200,0	226,7	219,7	179,7	193,7	353,3	199,3
d_v [μm]	291,0	434,3	265,7	288,3	288	343,7	579,3	242,7
d_a [μm]	492,0	2059,3	366,0	496,3	1311,0	1103,0	1363,0	360,3
d_{geo} [μm]	102,5	33,0	113,7	97,2	40,2	40,1	74,1	115,3
D_{med} [μm]	134,6	26,6	174,0	119,1	24,9	24,9	43,4	113,7
D_{mod} [μm]	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2	51,6	51,6



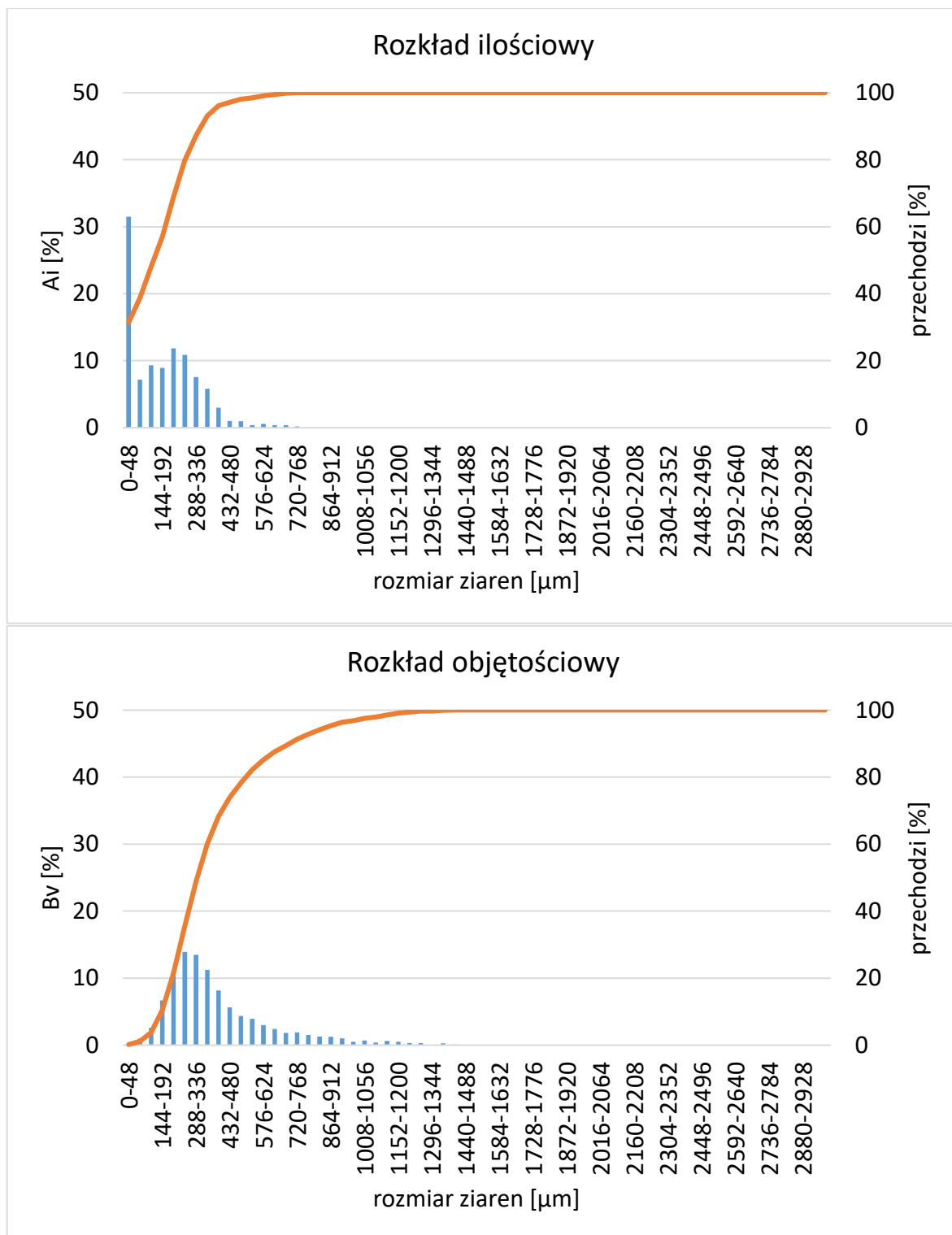
Rys. 12. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu A <2 mm



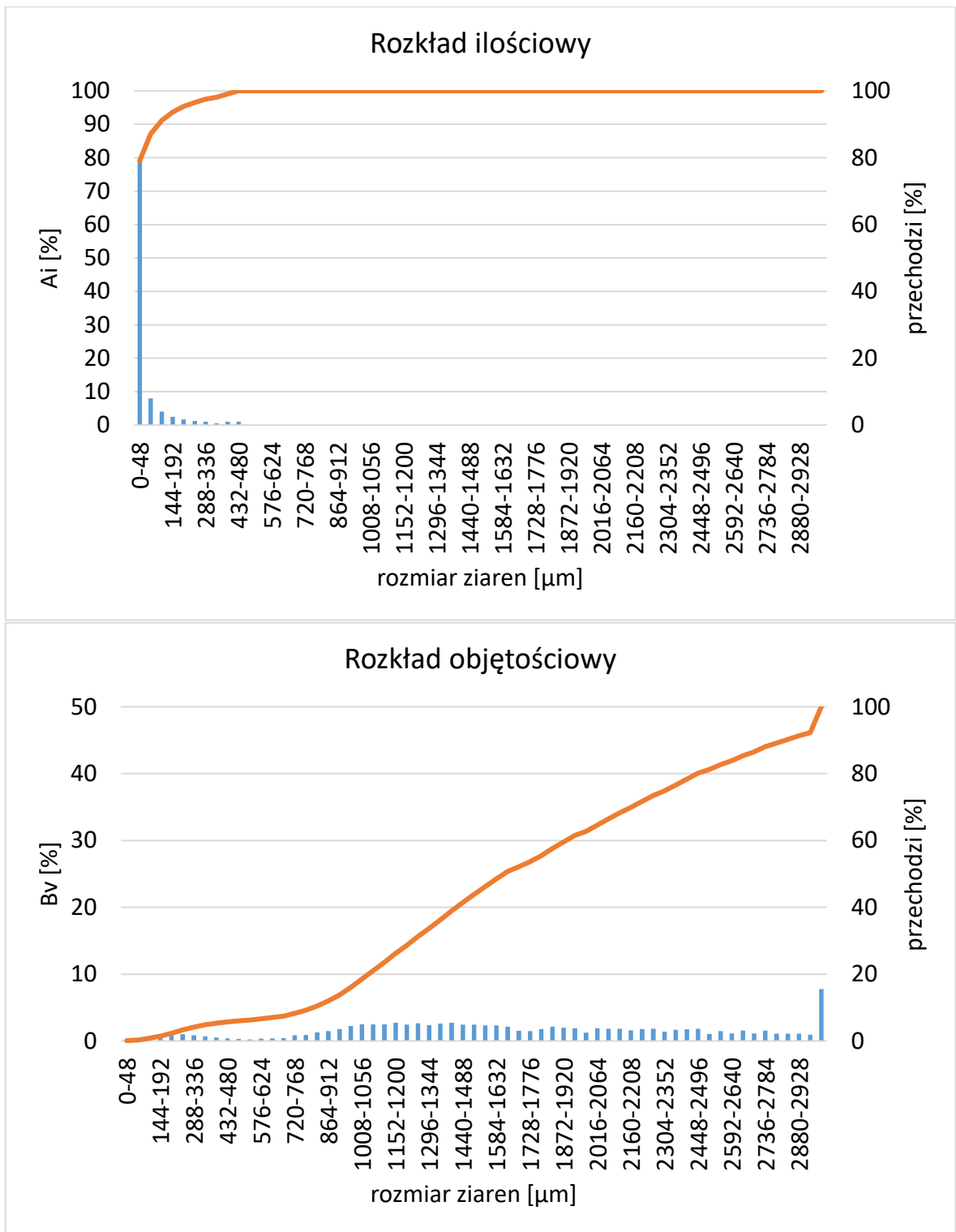
Rys. 13. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <5 mm



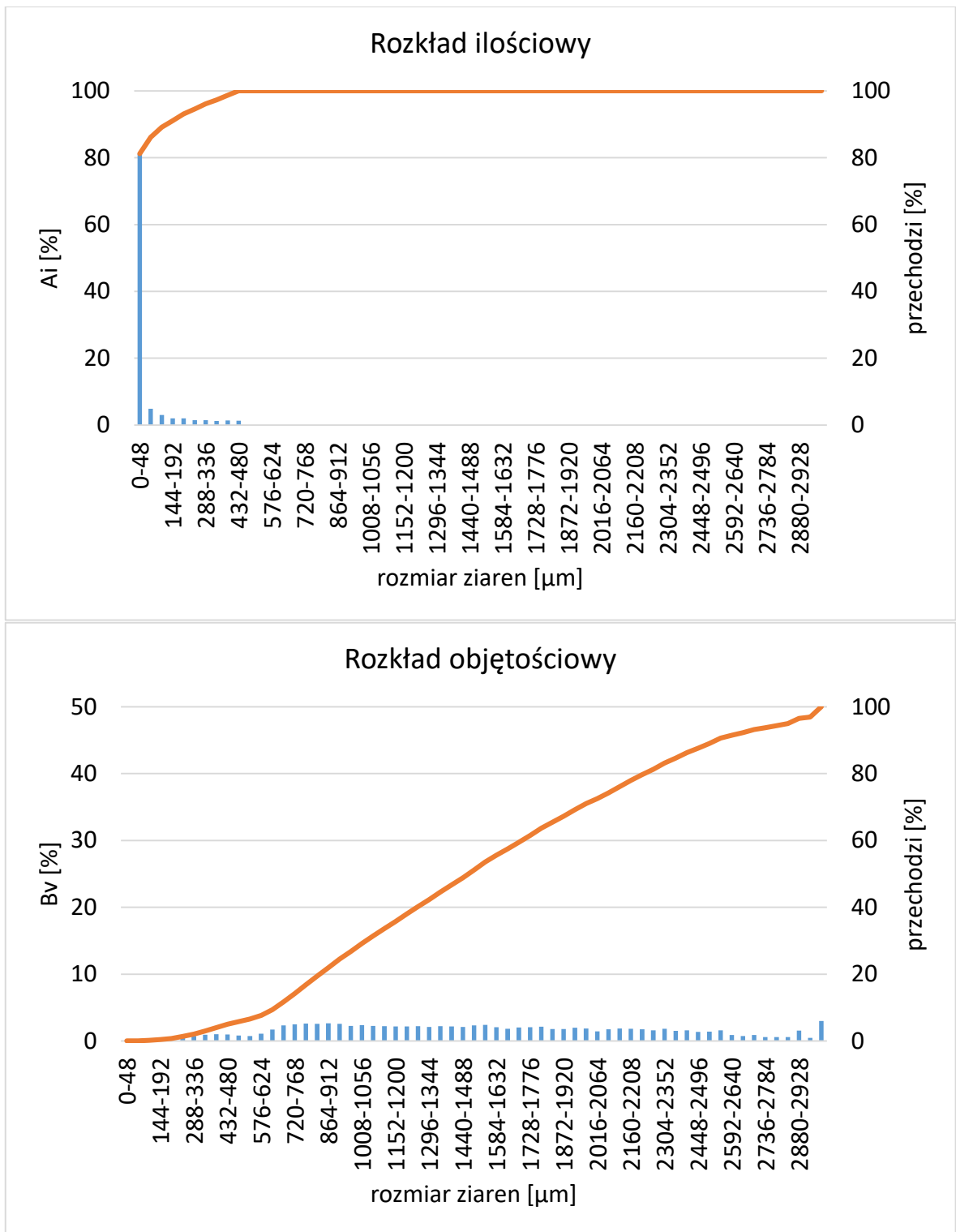
Rys. 14. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <3 mm



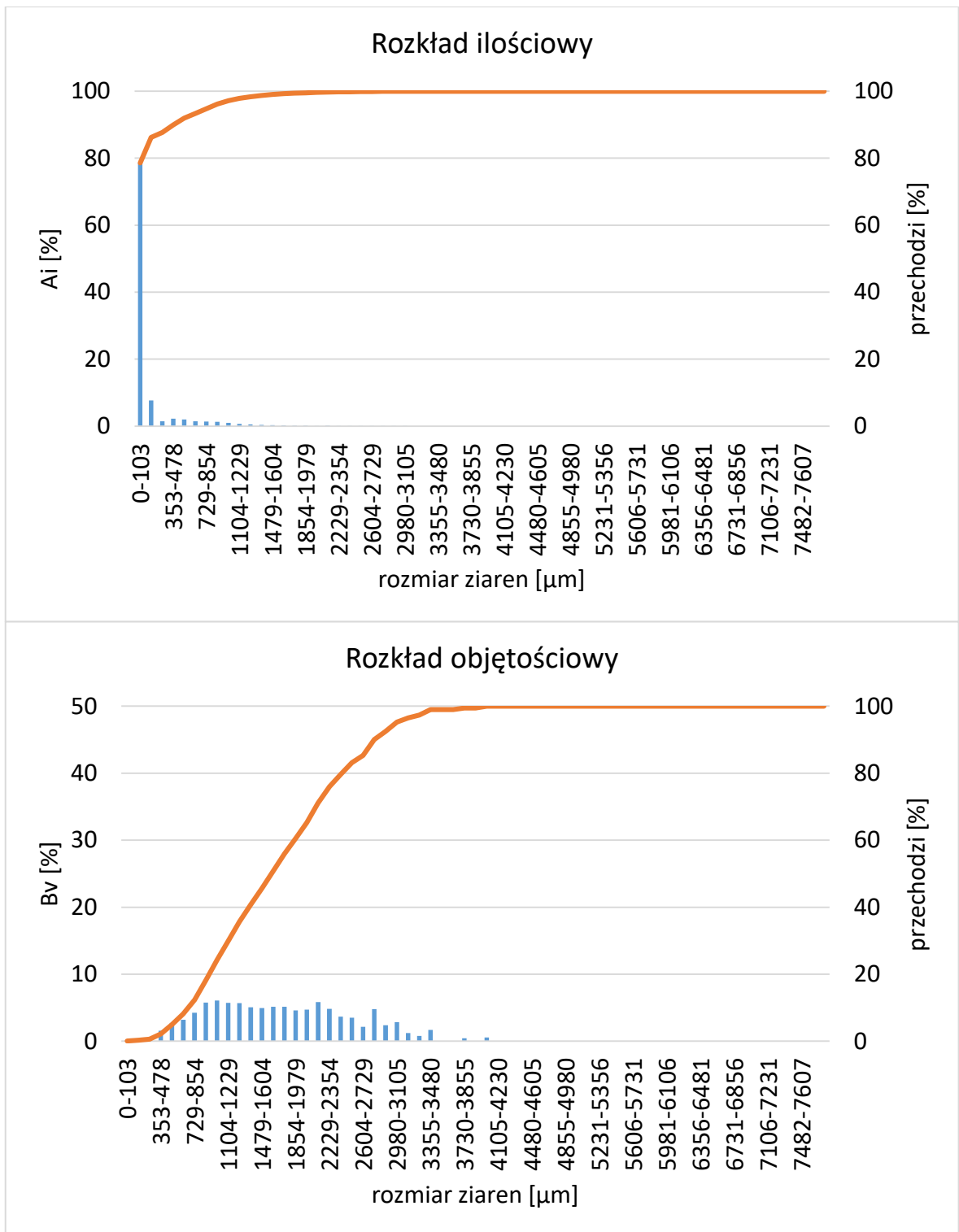
Rys. 15. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <1 mm



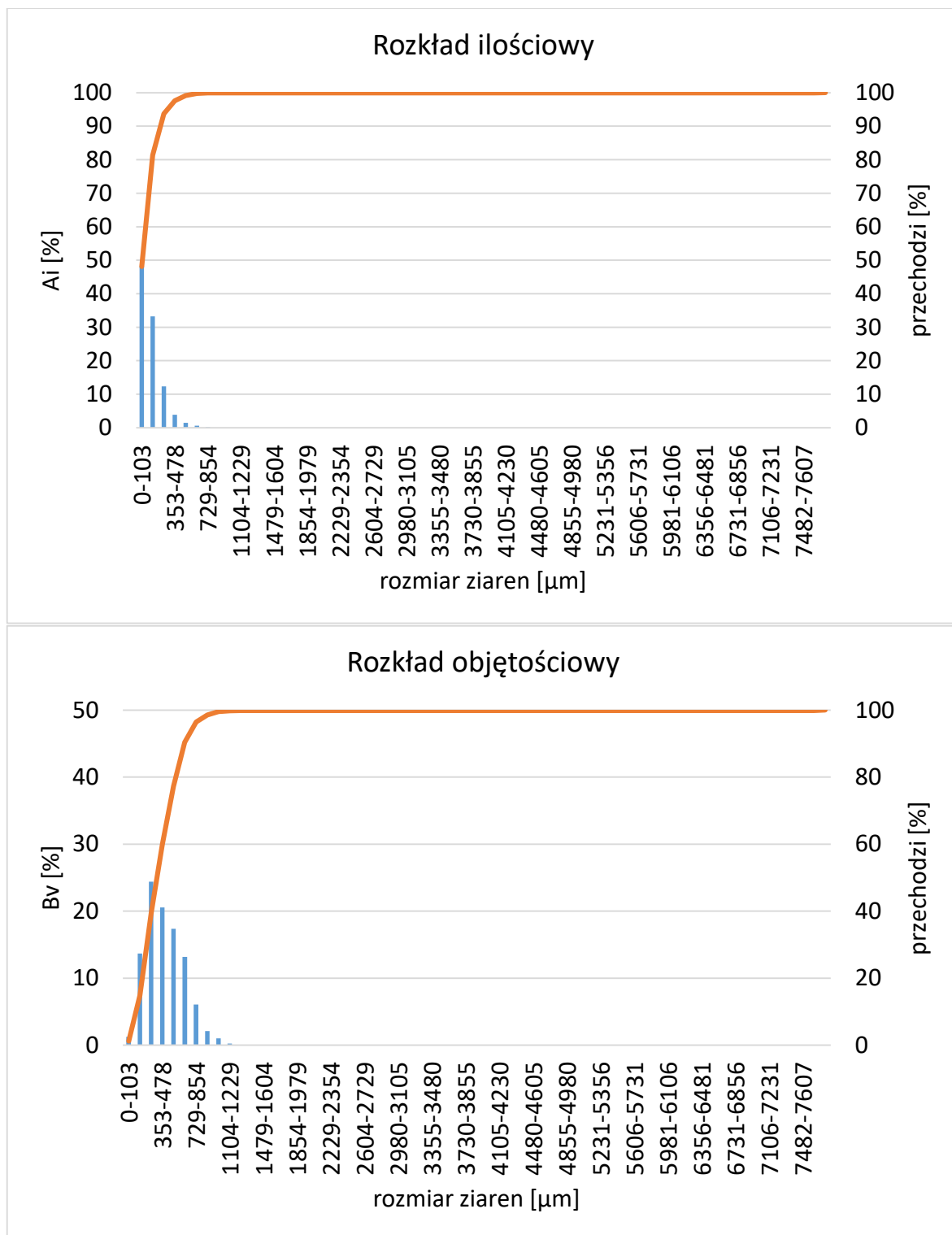
Rys. 16. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B 1-3 mm



Rys. 17. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu C <2 mm



Rys. 18. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D 1-4 mm



Rys. 19. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D < 1 mm

Charakterystyki rozkładów ziarnowych przedstawiają uśrednione wyniki z trzech pomiarów. Wyniki z poszczególnych analiz dla każdego rozkładu ziarnowego tego samego materiału były dodawane do siebie przedziałami średnic, a następnie dzielone przez liczbę przeprowadzonych pomiarów.

4.2 WYZNACZENIE PARAMETRÓW PROCESU FLUIDYZACJI MATERIAŁÓW ILASTYCH

Na podstawie przeprowadzonej analizy ziarnowej badanych iłów wyznaczono średnicę zastępczą tzw. średnicę Sautera (d_a) – tab. 5. Jej znajomość umożliwia wyznaczenie niezbędnych parametrów fluidyzacji tj. liczby Archimedes, liczby Reynoldsa, minimalnej prędkości fluidyzacji, prędkości unoszenia oraz prędkości transportu pneumatycznego, a także minimalnej prędkości warstwy pęcherzowej (równania 13-18) [84,85].

Na podstawie rozkładów ziarnowych badanych materiałów oraz ich gęstości przyporządkowano badane materiały do odpowiednich klas materiałów sypkich klasyfikacji Geldarta [86]. Materiały w większości zostały zaklasyfikowane do grupy B. Na tej podstawie przyjęto, zgodnie z [85], iż minimalna prędkość fluidyzacji tych materiałów jest równa tzw. minimalnej prędkości warstwy pęcherzowej. Materiały należące do tej grupy łatwo ulegają fluidyzacji i wykazują tendencję do tworzenia pęcherzy rosnących w wyniku łączenia się. Wyjątek stanowi surowiec ilasty B <5 mm. Jego średnica zastępcza klasyfikowała ten materiał do grupy D – tzw. skłonne do fontannowania. Natomiast materiały o najdrobniejszych ziarnach poniżej 1 mm tj. B <1 mm oraz D <1 mm zostały zaklasyfikowane do grupy C – tzw. skłonne do zlepiania, trudne do fluidyzacji.

W przypadku próbek o średnicy zastępczej poniżej 0,5 mm w obliczeniach parametrów fluidyzacji przyjęto gęstość rzeczywistą równą 2500 kg/m^3 [83], a dla materiałów o większym uziarnieniu w gęstość pozorną (nasypową) materiału równą 650 kg/m^3 ze względu na wysoki stopień porowatości dużych ziaren materiału [87-89].

W zawiązku z badaniami eksperymentalnymi fluidyzacji obliczenia parametrów fluidyzacji zostały przeprowadzone kolejno dla temperatury otoczenia wynoszącej 20°C oraz dla właściwej temperatury procesu kalcynacji tj. 850°C , 750°C , 700°C i 650°C – tab. 7.

Wykaz oznaczeń:

Ar - liczba Archimedes $[-]$,

ρ_g - gęstość powietrza $[\text{kg/m}^3]$,

ρ_m - gęstość materiału $[\text{kg/m}^3]$,

g - przyspieszenie ziemskie $[\text{m/s}^2]$,

ν - lepkość gazu $[\text{kg/ms}]$,

Re_{mf} - liczba Reynoldsa $[-]$,

U_{mf} - minimalna prędkość fluidyzacji [m/s],

U_t - prędkość unoszenia [m/s],

U_{tr} - prędkość transportu pneumatycznego [m/s],

F - masa cząsteczek poniżej 45 μm [kg],

T - temperatura [$^{\circ}\text{C}$].

liczba Archimedes:

$$Ar = \frac{\rho_g * (\rho_m - \rho_g) * g * d_a^3}{\nu^2} \quad (13)$$

liczba Reynoldsa:

$$Re_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 * \sqrt{Ar}} \quad (14)$$

minimalna prędkość fluidyzacji:

$$U_{mf} = \frac{\nu}{d * \rho_g} * Re_{mf} \quad (15)$$

prędkość unoszenia:

$$U_t = \frac{\nu}{d_a * \rho_g} \quad (16)$$

prędkość transportu pneumatycznego:

$$U_{tr} = 1,45 * \frac{\nu}{d_a * \rho_g} * Ar^{0,484} \quad (17)$$

minimalna prędkość warstwy pęcherzowej:

$$U_{mb} = 2,07 * \exp(0,0716 * F) * d_p \left(\frac{\rho_g^{0,06}}{\nu^{0,347}} \right) \quad (18)$$

Tab. 7. Obliczone parametry fluidyzacji materiałów

Material	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	20	850	750	700	650
A <2 mm	Ar [-]	10693,50	457,77	544,44	605,06	688,95
	Re_{mf} [-]	7,09	0,34	0,41	0,45	0,51
	U_{mf} [m/s]	0,22	0,10	0,10	0,11	0,11
	U_t [m/s]	5,57	0,45	0,52	0,57	0,64
	U_{tr} [m/s]	5,71	0,81	0,92	0,99	1,09
	U_{mb} [m/s]	0,22	0,10	0,10	0,11	0,11
B <5 mm	Ar [-]	203592,98	8724,18	10375,57	11530,69	13129,06
	Re_{mf} [-]	67,91	5,90	6,91	7,59	8,51
	U_{mf} [m/s]	0,50	0,41	0,42	0,43	0,43
	U_t [m/s]	9,46	0,76	0,89	0,97	1,10
	U_{tr} [m/s]	5,67	0,81	0,92	0,99	1,08

Materiał	Temperatura [°C]	20	850	750	700	650
	U_{mb} [m/s]	0,20	0,14	0,14	0,14	0,14
B <1 mm	Ar [-]	4402,18	188,45	224,13	249,08	283,62
	Re_{mf} [-]	3,12	0,14	0,17	0,19	0,21
	U_{mf} [m/s]	0,13	0,05	0,06	0,06	0,06
	U_t [m/s]	4,14	0,33	0,39	0,43	0,48
	U_{tr} [m/s]	4,99	0,71	0,81	0,87	0,95
	U_{mb} [m/s]	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03
B <3 mm	Ar [-]	10976,34	469,87	558,83	621,06	707,17
	Re_{mf} [-]	7,26	0,35	0,42	0,46	0,53
	U_{mf} [m/s]	0,22	0,10	0,10	0,11	0,11
	U_t [m/s]	5,61	0,45	0,53	0,58	0,65
	U_{tr} [m/s]	5,73	0,81	0,93	0,99	1,09
	U_{mb} [m/s]	0,22	0,10	0,10	0,11	0,11
B 1-3 mm	Ar [-]	52530,56	2250,99	2677,08	2975,12	3387,53
	Re_{mf} [-]	26,49	1,64	1,94	2,15	2,43
	U_{mf} [m/s]	0,30	0,18	0,18	0,19	0,19
	U_t [m/s]	6,03	0,48	0,57	0,62	0,70
	U_{tr} [m/s]	4,63	0,66	0,75	0,80	0,88
	U_{mb} [m/s]	0,30	0,18	0,18	0,19	0,19
C <2 mm	Ar [-]	31284,59	1340,58	1594,34	1771,83	2017,44
	Re_{mf} [-]	17,70	0,99	1,17	1,30	1,47
	U_{mf} [m/s]	0,24	0,13	0,13	0,14	0,14
	U_t [m/s]	5,07	0,41	0,48	0,52	0,59
	U_{tr} [m/s]	4,28	0,61	0,69	0,74	0,82
	U_{mb} [m/s]	0,24	0,13	0,13	0,14	0,14
D 1-4 mm	Ar [-]	59032,55	2529,61	3008,44	3343,37	3806,82
	Re_{mf} [-]	28,91	1,84	2,17	2,40	2,72
	U_{mf} [m/s]	0,32	0,19	0,20	0,20	0,21
	U_t [m/s]	6,27	0,50	0,59	0,65	0,73
	U_{tr} [m/s]	4,71	0,67	0,76	0,82	0,90
	U_{mb} [m/s]	0,32	0,19	0,20	0,20	0,21
D<1 mm	Ar [-]	4199,69	179,78	213,82	237,63	270,57
	Re_{mf} [-]	2,99	0,13	0,16	0,18	0,20
	U_{mf} [m/s]	0,12	0,05	0,06	0,06	0,06
	U_t [m/s]	4,08	0,33	0,38	0,42	0,47
	U_{tr} [m/s]	4,96	0,70	0,80	0,86	0,95

Materiał	Temperatura [°C]	20	850	750	700	650
	U_{mb} [m/s]	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03

4.3 BADANIA MOŻLIWOŚCI PROCESU FLUIDYZACJI GRANULATÓW ILASTYCH W TEMPERATURZE OTOCZENIA

Badania procesu fluidyzacji zostały przeprowadzone w temperaturze otoczenia (20°C) na stanowisku przedstawionym na rys. 22. Miały one na celu ocenę badanego granulatu pod względem możliwości uzyskania stabilnego procesu fluidyzacji. Warunek ten jest konieczny dla prawidłowego przebiegu procesu kalcynacji w reaktorze fluidalnym.

4.3.1 Metodyka badań

Na tym etapie badań wytypowano granulát typu A <2 mm, który był pierwszym dostarczonym do badań materiałem. Przygotowano dwie próbki materiału do badań fluidyzacji. Pierwsza próbka o masie 2000 g stanowiła materiał po procesie kalcynacji przez 2 godziny w piecu muflowym w temperaturze 850°C. Druga próbka o masie 720 g stanowiła materiał w stanie surowym o wilgotności ok. 6,2%.

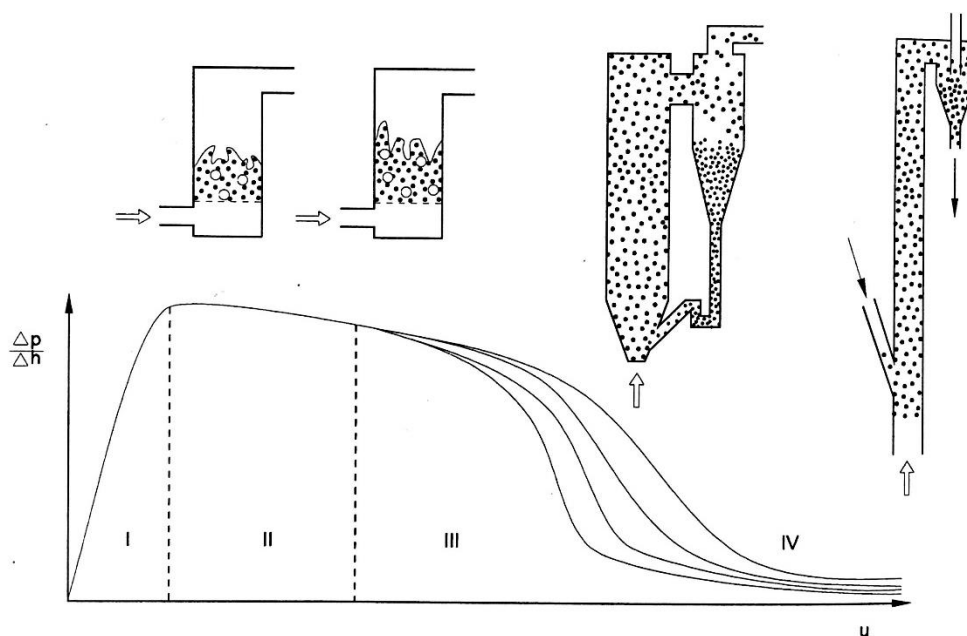
Analizie poddano hydrodynamikę złoża fluidalnego utworzonego z granulatu podczas stopniowo rosnącej prędkości fluidyzacji U_f , czyli prędkości przepływającego gazu przez pustą kolumnę.

Początkowo przeprowadzono fluidyzację materiału po kalcynacji, następnie do złoża dodano materiał surowy. Umożliwiło to ocenę możliwości fluidyzacji zarówno materiału surowego jak i skalcynowanego.

Ewolucja warstwy fluidalnej wraz ze wzrostem prędkości dostarczanego powietrza została przedstawiona na rys. 20. Kiedy powietrze nie jest podawane pod ruszt nieruchoma warstwa materiału sypkiego spoczywa na ruszcie fluidyzacyjnym. Na skutek podawanego od dołu strumienia powietrza początkowo ziarna materiału pozostają nieruchome – stan filtracji, a następnie zostają wprowadzone w ruch o charakterze lokalnym, a intensywność ich mieszania jest uzależniona od prędkości przepływu gazu [90].

Wzrost prędkości podawanego do warstwy powietrza powoduje intensyfikację procesu mieszania oraz pojawienie się pęcherzy gazowych – fluidyzacja pęcherzowa. Na skutek wzrostu objętości gazowych pęcherzy, wzrasta wysokość warstwy, która przy odpowiedniej wartości prędkości wypełnia całą objętość kolumny. Ciągłe mieszanie pozwala uzyskać jednorodność fazy stałej, a także prowadzi do wyrównania temperatury

i stężenia w całej objętości warstwy fluidalnej. Dalszy wzrost prędkości powietrza może powodować podwyższony unos ziaren materiału sypkiego. Podczas „erupcji” pęcherzy, ziarna są wyrzucane na powierzchnię warstwy, a tylko część z nich wraca do warstwy. Warstwa przypomina wówczas wrzącą ciecz. Zjawisko to wymaga stosowania odpowiednich urządzeń do wyłapywania unoszonych ziaren i zwracania do warstwy. W ten sposób uzyskuje się fluidyzację cyrkulacyjną [91], w której możliwa jest dalsza, stabilna praca układu przy prędkościach przekraczających prędkość odpowiadającą transportowi pneumatycznemu.

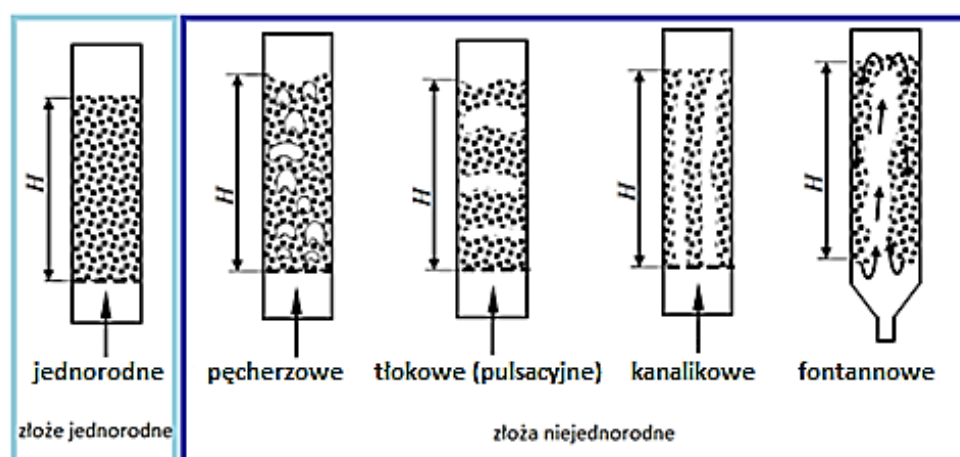


I – filtracja, II – fluidyzacja pęcherzowa, III – fluidyzacja cyrkulacyjna, IV – transport pneumatyczny

Rys. 20. Ewolucja warstwy fluidalnej ze wzrostem prędkości podawanego powietrza fluidyzacyjnego [92]

Złóża fluidalne dzieli się na jednorodne i niejednorodne rys. 21. Złoże jednorodne charakteryzuje się jednakową gęstością we wszystkich obszarach warstwy. Są to wszystkie złoża cieczowe oraz gazowe o małej prędkości przepływu gazu. Złoża niejednorodne charakteryzują się zmienną gęstością. Należą do nich: złoża pęcherzowe, tłokowe, kanalikowe i fontannowe. Złoże pęcherzowe charakteryzuje się przepływem gazu w postaci pęcherzy, co powoduje znaczne zróżnicowanie struktury złoża. Złoże tłokowe (nazywane również złożem pulsującym) charakteryzuje się wzrostem pęcherzy do rozmiarów równych średnicy kolumny, wskutek czego tworzą się warstwy samego gazu. Warstwy cząstek znajdujące się między nimi poruszają się ku górze podobnie jak tłoki.

Złoże kanalikowe charakteryzuje się obecnością pionowych kanałów, przez które przepływa znaczna część gazu, nie wprawiając w ruch wszystkich cząstek. Kanalikowanie występuje podczas fluidyzacji cząstek o bardzo małych rozmiarach. Złoże fontannowe charakteryzuje się wynoszonymi do góry cząstkami w obszarze dużej prędkości w rdzeniu kolumny, a opadającymi w obszarze małej prędkości w pobliżu ścian, znajdują one zastosowanie głównie przy fluidyzacji grubych frakcji fazy stałej [93,94].

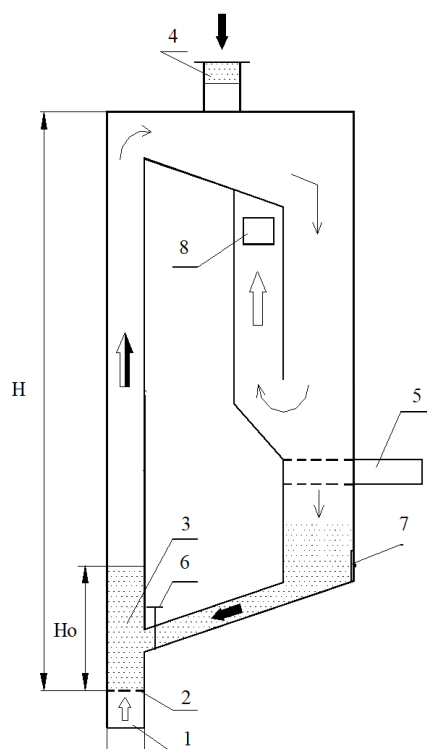


Rys. 21. Rodzaje złożeń fluidalnych [93,94]

4.3.1.1 Stanowisko eksperymentalne

Badania eksperymentalne weryfikujące wcześniejsze obliczenia parametrów fluidyzacji dla wybranego granulatu przeprowadzono na stanowisku kolumny fluidyzacyjnej, której schemat oraz zdjęcie przedstawiają rys. 22 i 23. Medium fluidyzacyjnym było powietrze doprowadzane ze sprężarki przez kompresor śrubowy. Dystrybucję powietrza umożliwiała tzw. skrzynia powietrzna (1), skąd powietrze o odpowiedniej prędkości było rozprowadzane przez ruszt (2) od dołu ku górze, przepływając między cząstkami materiału rozłożonego na ruszcie (3). Stanowisko wyposażono w zawór regulacyjny (6) oraz rotametr pozwalające na precyzyjne ustalenie strumienia powietrza, a tym samym prędkości fluidyzacji. Szklana obudowa reaktora pozwalała na obserwowanie procesu fluidyzacji podczas prowadzenia eksperymentu. Materiał wykorzystywany podczas fluidyzacji był doprowadzany w górnej części stanowiska (4). Do pomiaru masy cyrkulującego materiału służyła ruchoma „szuflada” (5). Po badaniach materiał wyprowadzano poprzez spust (7). Powietrze wraz

z nieodseparowanym najdrobniejszym materiałem było odprowadzane poprzez otwór w górnej części stanowiska (8).



Rys. 22. Schemat kolumny fluidyzacyjnej (widok z boku) : 1 – skrzynia powietrzna, 2 – ruszt, 3 – warstwa materiału o wysokości H_0 , 4 – miejsce doprowadzenia materiału, 5 – szuflada do pomiaru ilości materiału, 6 – zawór regulacyjny, 7 – spust materiału, 8 – wylot powietrza wraz z nieodseparowanym materiałem



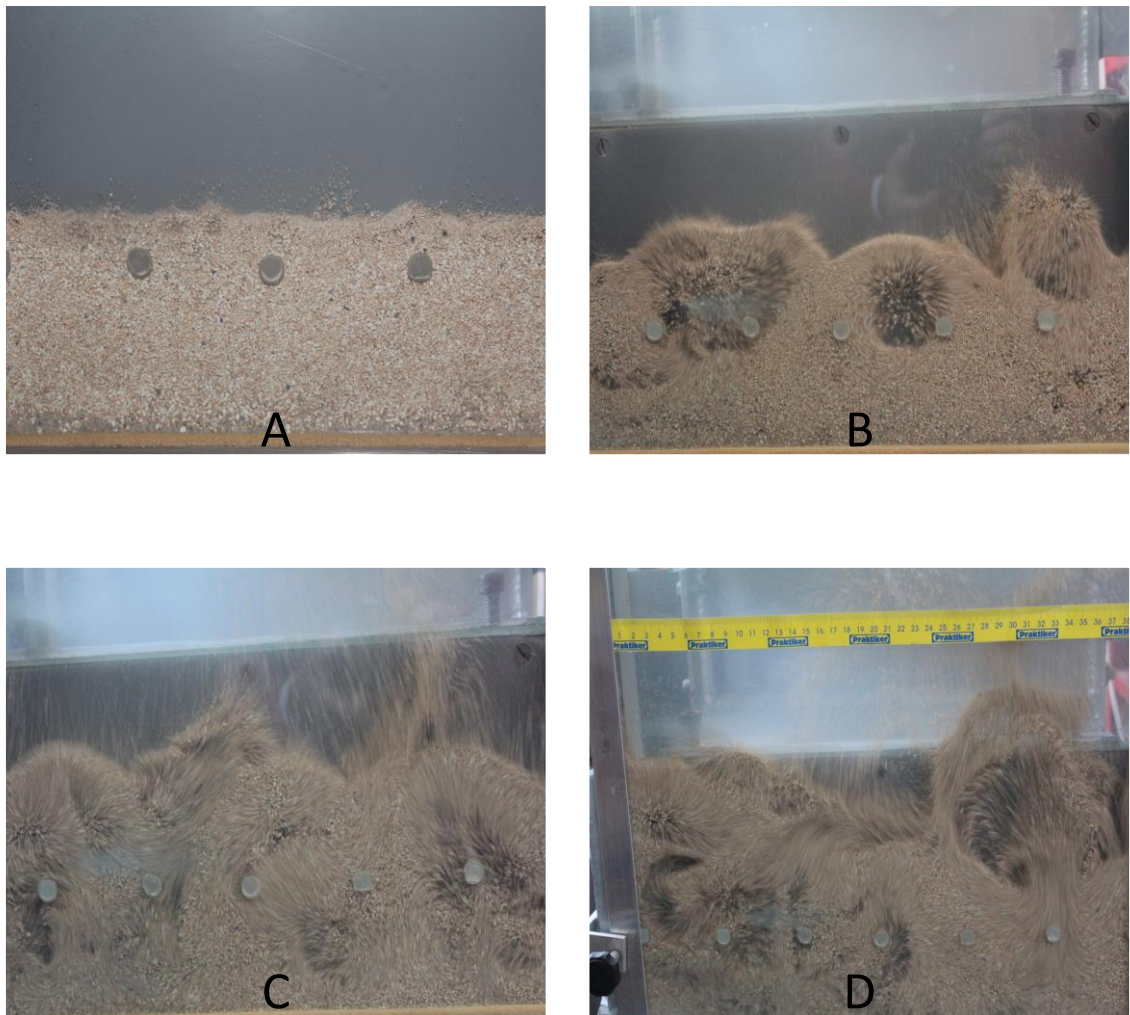
Rys. 23. Kolumna fluidyzacyjna: a) widok od przodu, b) widok z boku

4.3.2 Wyniki badań fluidyzacji materiału ilastego w temperaturze otoczenia

Ustalono, że zarówno podczas badania procesu fluidyzacji skalcynowanego materiału A <2 mm jak i po połączeniu go z materiałem surowym o wilgotności 6,2% możliwe było uzyskanie poprawnej, jednorodnej fluidyzacji.

Zaobserwowano ponadto, iż proces przejścia z filtracji do fluidyzacji pęcherzowej był łagodny. Nie zauważono tendencji materiału do kanałowania oraz fontannowania. Dodanie do warstwy materiału surowego nie powodowało istotnych zmian w procesie fluidyzacji.

Przy wyższych prędkościach fluidyzacji, zauważono wywiewanie najdrobniejszych ziaren z kolumny fluidalnej. Stwierdzono, iż proces fluidyzacji pęcherzowej zaczyna się przy prędkości fluidyzacji $U_{mf}=0,4$ m/s – rys. 24.



Rys. 24. Rozwój warstwy fluidalnej utworzonej z materiału po kalcynacji przy rosnącej prędkości fluidyzacji: a) filtracja, prędkość fluidyzacji $U_f < 0,4$ m/s, b) początek fluidyzacji pęcherzowej, $U_f = 0,4$ m/s, c) fluidyzacja pęcherzowa, $0,4 < U_f < 0,9$ m/s, d) fluidyzacja pęcherzowa rozwinięta, $U_f > 0,9$ m/s

Badania wstępne przedstawione w rozdziale 4 potwierdziły zatem, że przyjęta w pracy metodyka obliczania parametrów fluidyzacji dla badanych granulatów jest poprawna i może być stosowana do określenia parametrów fluidyzacji podczas dalszych badań procesu kalcynacji.

Jedyną zauważoną rozbieżnością był fakt, iż proces fluidyzacji pęcherzowej zaczynał się przy prędkości fluidyzacji $U_{mf} = 0,4$ m/s. Prędkość ta jest dwukrotnie większa niż wyliczona teoretycznie (równanie 15, tab. 7). Ustalono iż, powodem zaistniałej sytuacji jest bardzo duża ilość subdrobnych ziaren $d < 48 \mu\text{m}$ zawieszonych w powietrzu uwzględnianych przez system AWK, a niebędących częścią badanego materiału.

Subdrobne ziarna obniżają średnicę zastępczą wyliczaną z całej populacji ziaren. Ziarna te są widoczne na rozkładach ziarnowych materiału typu A rys. 12, rozdział 4.1.5.

4.4 BADANIA MOŻLIWOŚCI PROCESU KALCYNACJI GRANULOWANEGO MATERIAŁU ILASTEGO W WARSTWIE FLUIDALNEJ

Celem opisanych w tym rozdziale badań było potwierdzenie możliwości uzyskania stabilnego, ustalonego złoża fluidalnego, ale w wysokiej temperaturze podczas rzeczywistego procesu kalcynacji oraz ustalenie właściwego czasu badanego procesu.

4.4.1 Metodyka badawcza

Większość badaczy [36] wskazuje, iż optymalnym zakresem temperatury kalcynacji kaolinitu jest 650-850°C, dlatego przyjęto, że wstępne badania kalcynacji granulatu zostaną przeprowadzone w temperaturze równej górnej wartości zakresu tj. 850°C.

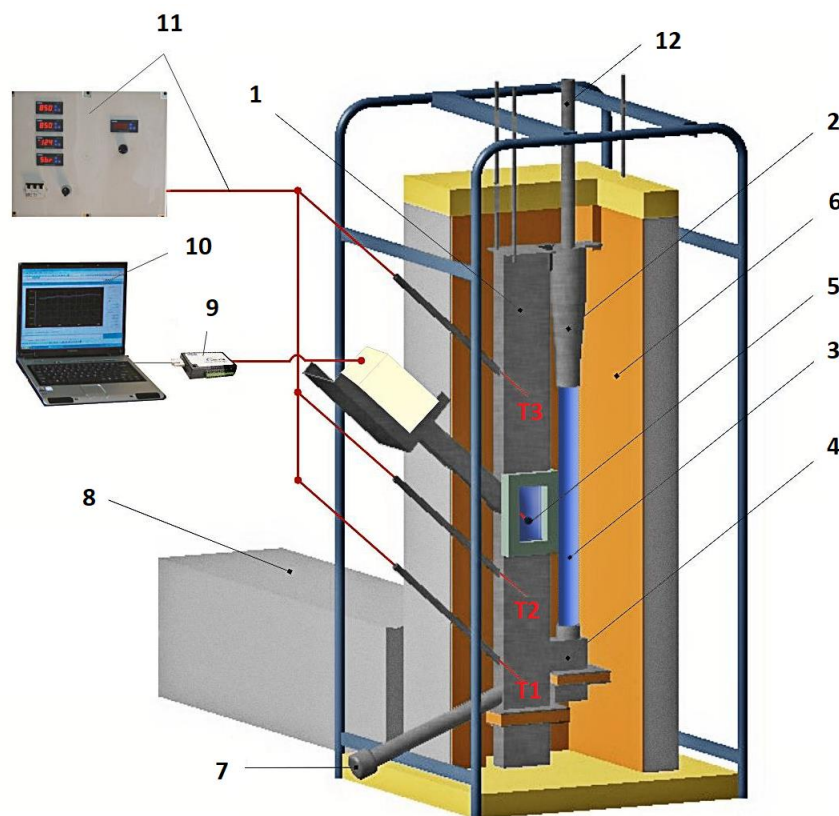
Materiał badawczy stanowił ponownie materiał typu A <2 mm w stanie surowym o wilgotności 6,2%. Badania eksperymentalne przeprowadzono dla różnych prędkości fluidyzacji, odpowiednio: 0,4; 0,2 i 0,1 m/s. Prędkość 0,1 m/s wynikała z przeprowadzonych obliczeń parametrów fluidyzacji dla temperatury 850°C – tab. 7. Ze względu na opisane w rozdziale 4.3 wyniki badań fluidyzacji, gdzie zaobserwowano, iż proces fluidyzacji pęcherzowej zaczyna się dla prędkości fluidyzacji $U_{mf}=0,4$ m/s, postanowiono dodatkowo przeprowadzić badania kalcynacji przy prędkości 0,2 m/s oraz prędkości 0,4 m/s.

Wstępnie przyjęto, iż czas procesu kalcynacji granulatu ilastego w komorze fluidyzacyjnej wynosił będzie 5, 8 oraz 10 minut.

Stanowisko eksperymentalne

Badania procesu kalcynacji materiału ilastego prowadzono na stanowisku laboratoryjnym z warstwą fluidalną o mocy 12 kW, przedstawionym na rys. 25. Głównymi elementami stanowiska były: kolumna fluidyzacyjna (1), cyklon (2), rura opadowa (3) oraz układ nawrotu (4). Kolumna fluidyzacyjna (1) o wymiarach 680×75×35 mm została obudowana segmentami grzałek oraz obłożona izolacją termiczną (6) i metalową osłoną. Czynnikiem fluidyzującym podczas badań kalcynacji było powietrze, doprowadzane ze sprężarki (13). Pomiar strumienia objętości powietrza prowadzono przy użyciu

rotametrze typu ROL-16 (15). Zastosowana nagrzewnica gazów (8) zapewniała właściwą temperaturę gazu do procesu kalcynacji. System regulacji temperatury (11) stanowił układ wyposażony w cztery mikroprocesorowe regulatory firmy LUMEL. Pomiary temperatury dokonywane były na trzech poziomach (T1, T2 i T3) za pomocą termopar Pt-Rh10-Pt, natomiast w nagrzewnicy gazów za pomocą termopar NiCr-NiAl.



Rys. 25. Schemat stanowiska z warstwą fluidalną

1-kolumna fluidyzacyjna, 2-cyklon, 3- rura opadowa, 4-układ nawrotu, 5-komora spalania, 6-izolacja, 7-rura spustowa, 8- nagrzewnica, 9-karta pomiarowa, 10-komputer, 11-układ pomiaru i regulacji temperatury, 12-wyciąg spalin

Podczas badań kalcynacji każdorazowo do stanowiska wprowadzano 120 g materiału, który następnie poddawano procesowi kalcynacji przy zmiennej prędkości fluidyzacji (0,4; 0,2 i 0,1 m/s) oraz czasie procesu kalcynacji (5, 8 oraz 10 minut). Wykonano łącznie 9 eksperymentów. Po każdym eksperymencie wyprowadzano ze stanowiska materiał po kalcynacji poprzez rurę spustową (7), a następnie poddawano go oznaczeniu straty prażenia oraz stopnia kalcynacji.

Metodyka oznaczenia straty prażenia oraz stopnia kalcynacji materiału ilastego po kalcynacji

Zakres temperatur dehydroksylacji obejmujący pełną kalcynację typowych surowców ilastych tj. zasobnych w kaolinit i illit wynosi 100 - 850°C [95].

Oznaczenie straty prażenia musi być poprzedzone oznaczeniem suchej masy próbki, gdyż do niej odnosi się stratę prażenia [95]. Zatem próbka granulatu o masie 1 g została początkowo pozbawiona wilgoci (suszenie w temperaturze 105°C do stałej masy). Następnie próbkę suchego granulatu poddano procesowi kalcynacji w piecu muflowym w zakresie temperatur 100-850°C podczas prażenia w temperaturze 850°C przez 1 godzinę. Stratę prażenia obliczono przez porównanie masy próbki wysuszonej do stałej masy przed jej prażeniem i po jej prażeniu. Analizę wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach i określono średni wynik maksymalnej straty prażenia materiału surowego w procesie kalcynacji. Następnie w ten sam sposób wykonano oznaczenie straty prażenia granulatów po procesie kalcynacji.

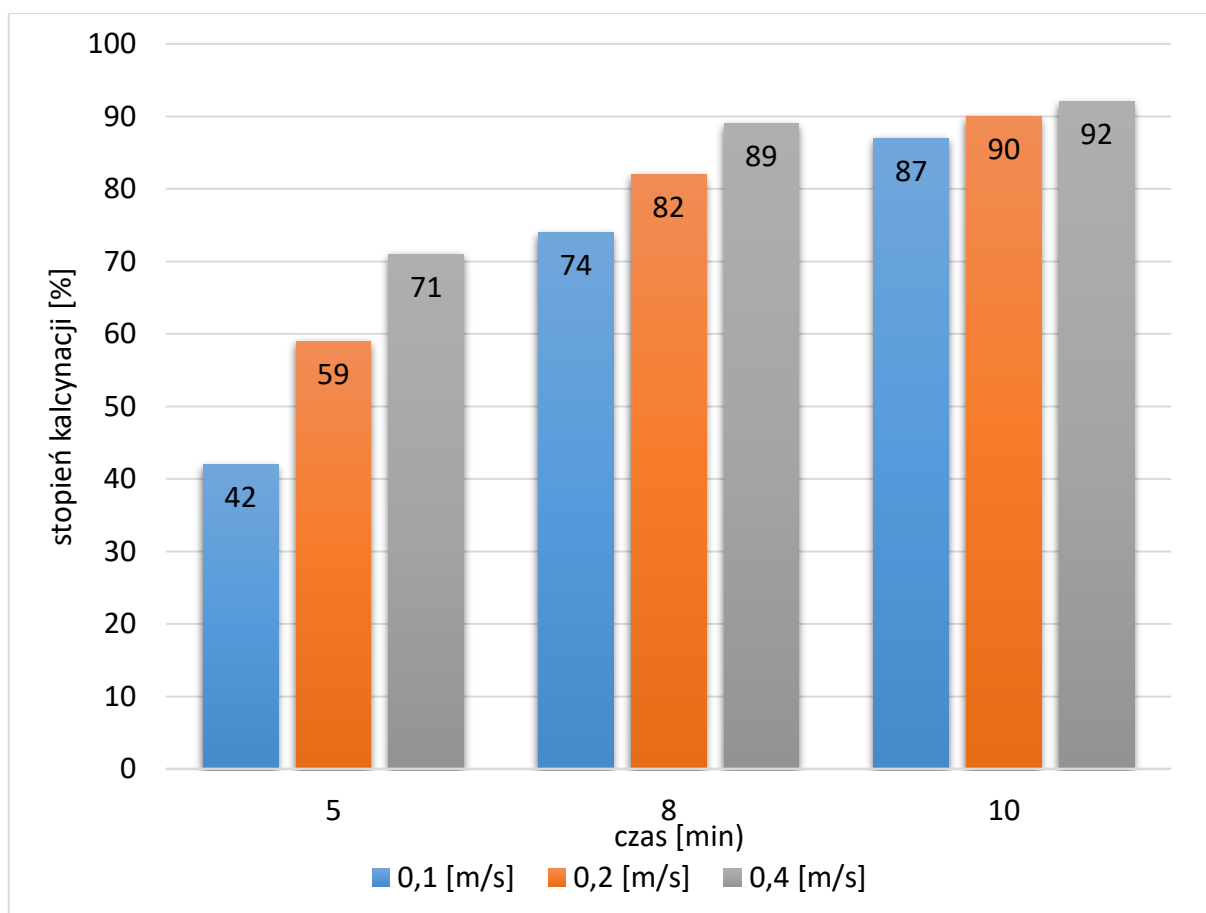
Stopień kalcynacji materiału po kalcynacji określa zależność:

$$1 - \frac{\textit{strata prażenia granulatu po kalcynacji}}{\textit{strata prażenia granulatu surowego}} \quad (19)$$

* 100% [%]

4.4.2 Wyniki wstępnych badań kalcynacji

Wyniki przeprowadzonych badań stopnia kalcynacji materiału typu A <2 mm zostały zestawione na rys. 26. Należy zauważyć iż, wraz z wydłużeniem czasu fluidyzacji oraz wzrostem jej prędkości rośnie stopień kalcynacji.



Rys. 26. Zależność stopnia kalcynacji od czasu oraz prędkości fluidyzacji

W przypadku fluidyzacji przez 5 min wyniki stopnia kalcynacji dla wszystkich prędkości fluidyzacji wynosiły poniżej poziomu akceptowalnego dla potencjalnych odbiorców tj. <85%. W przypadku czasu przebywania 8 min dla największej prędkości fluidyzacji na poziomie 0,4 m/s uzyskano stopień kalcynacji na poziomie zadowalającym tj. 89%, natomiast dla prędkości 0,1 i 0,2 m/s stopień kalcynacji był ponownie niezadowalający i wynosił odpowiednio 74 i 82%. Stwierdzono iż, w celu uzyskania pożądanego stopnia kalcynacji przy wszystkich prędkościach fluidyzacji, czas kalcynacji granulatu ilastego w złożu fluidalnym powinien wynosić co najmniej 10 min.

4.5 BADANIA KALCYNACJI FLUIDALNEJ GRANULATÓW ILASTYCH W REAKTORZE FLUIDALNYM

Możliwość uzyskania stabilnej fluidyzacji materiału przedstawiona w rozdziale 4.3.2 oraz uzyskanie wysokiego stopnia kalcynacji po 10 min w wysokotemperaturowym złożu fluidalnym opisane w rozdziale 4.4.2 stanowiły podstawę do podjęcia badań zasadniczych kalcynacji materiałów w reaktorze fluidalnym wybudowanym w ramach współpracy

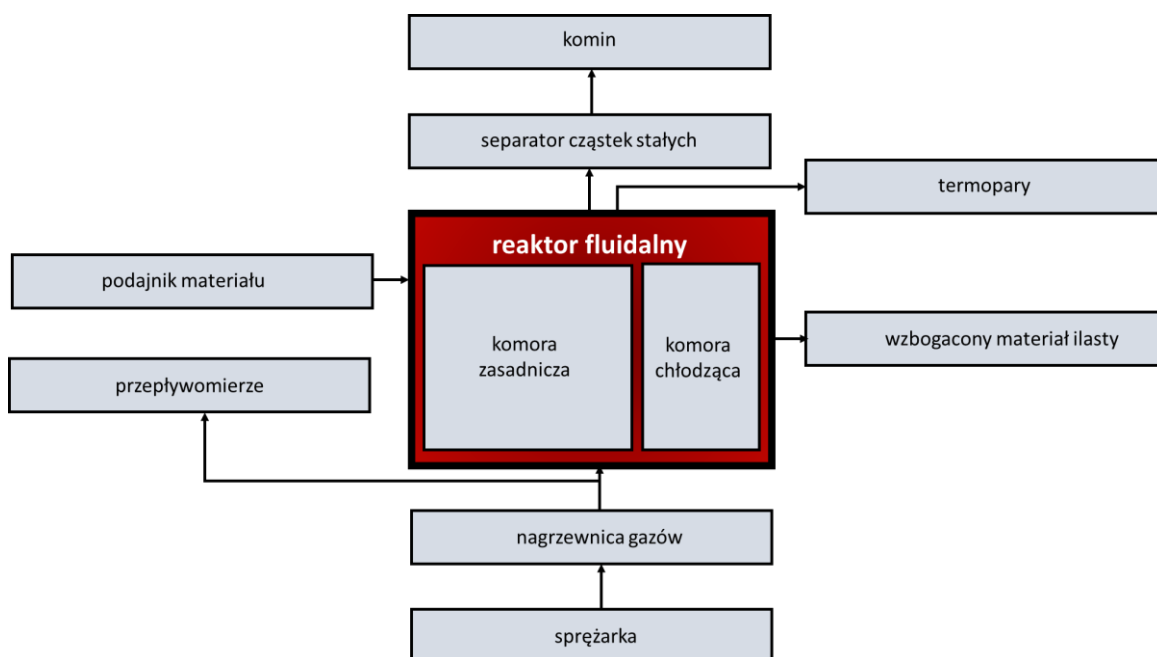
z CEWAP Sp. z o. o. w Bolesławcu. Cechą charakterystyczną rozwiązania jest możliwość ciągłej pracy reaktora, wskazująca na perspektywę wykorzystania badanej technologii kalcynacji fluidalnej granulatów ilastych na skalę przemysłową. Podczas zasilania reaktora fluidalnego jednocześnie następuje wyprowadzanie granulatu skalcynowanego (produktu) ze strefy reakcji. Pozwala to na uzyskanie znacznie większej ilości produktu kalcynacji w porównaniu ze stanowiskiem laboratoryjnym wykorzystywanym podczas badań opisanych w rozdziale 4.4.2, gdzie każdorazowo kalcynowana była próbka materiału o określonej masie 120 g.

4.5.1 Metodyka badań

Stanowisko eksperymentalne

Stanowisko eksperymentalne zostało zaprojektowane i wybudowane do badań kalcynacji fluidalnej granulatów ilastych. Obecnie reaktor ten znajduje się pod ochroną prowadzonego postępowania patentowego. Schemat blokowy stanowiska badawczego został przedstawiony na rys. 27. Głównym elementem stanowiska badawczego był reaktor fluidalny składający się z dwóch komór: zasadniczej komory fluidyzacji, w której przewidziano właściwy proces termicznego wzbogacania itów oraz komory chłodzącej, poprzez którą odbywało się wyprowadzanie schłodzonego materiału po procesie termicznego wzbogacania. Połączony z falownikiem podajnik ślimakowy zapewniał precyzyjne podawanie materiału. Strumień podawanego materiału był regulowany w zakresie od 1 do 3 g/s. W celu uzyskania odpowiednich warunków warstwy fluidalnej w obu komorach fluidalnych powietrze fluidyzujące warstwę doprowadzane było poprzez skrzynie powietrza oraz specjalnie zaprojektowany ruszt. Doprowadzane powietrze podgrzewane było do żądanej temperatury w nagrzewnicy powietrza o mocy 6,5 kW. W celu stabilizacji temperatury w zasadniczej komorze fluidalnej reaktora dodatkowo na ścianach zainstalowane były 4 grzałki elektryczne o mocy 1,5 kW każda. Układ regulacji zapewniał utrzymywanie stałej temperatury w reaktorze i nagrzewnicy, ustalonej prędkości obrotowej podajnika oraz strumienia powietrza podawanego od obu komór fluidalnych: zasadniczej oraz chłodzącej. Regulacja strumienia powietrza odbywała się w granicach od 0 – 11 [m³/h] dla pierwszej komory oraz 0 – 5,5 [m³/h] dla drugiej komory. Pomiaru temperatury dokonano za pomocą termopar typu K w trzech obszarach, tj.: w komorze zasadniczej, w komorze chłodzącej oraz na wylocie z komory chłodzącej.

Powstające w wyniku procesu gazy odlotowe były odprowadzane poprzez przewód kominowy połączony z komorami reaktora. Dodatkowo w celu zabezpieczenia wyprowadzenia ziaren materiału ilastego poza układ reaktora na przewodzie kominowym zainstalowano separator cząstek stałych.



Rys. 27. Schemat blokowy stanowiska do kalcynowania fluidalnego materiału ilastego

Czas potrzebny do wygrzania stanowiska oraz uzyskania ustalonych warunków kalcynacji wynosił do 120 min. Układ reaktora podgrzewano nagrzanym do żądanej temperatury powietrzem przepływającym przez nagrzewnicę oraz sekcje grzałek zamontowanych na zewnętrznej obudowie zasadniczej komorze fluidalnej. W tym czasie obie komory reaktora wypełnione były materiałem ilastym pochodzącym z wcześniejszych badań kalcynacji, o stopniu kalcynacji 100%. W trakcie nagrzewania doprowadzane pod ruszt powietrze fluidyzowało wypełniający obie komory materiał. W czasie wygrzewania do układu nie doprowadzano oraz z układu nie wyprowadzano materiału. Za każdym razem temperaturę ustalano dla każdej sekcji temperatury oddzielnie, co umożliwiło zastosowany w badaniach układ sterowania. Pomiarów temperatury prowadzono również poprzez wzniki w zasadniczej komorze fluidalnej. Po osiągnięciu w każdej sekcji pomiarowej ustalonej temperatury oraz zadaniu odpowiednich strumieni powietrza odpowiadających obliczonej prędkości fluidyzacji granulatów, uruchamiano podajnik ślimakowy i wprowadzano do komory zasadniczej reaktora materiał ilasty w stanie surowym. Podczas wprowadzania materiału prowadzono obserwacje przez wzniki w

celu sprawdzenia, czy materiał w danych warunkach zaczyna formować złożę. Jeżeli tak się nie działo regulowano strumienie powietrza doprowadzane do obu komór reaktora (stopniowe zwiększanie/zmniejszanie), aż do osiągnięcia prędkości fluidyzacji, w której materiał tworzył jednorodne złożę fluidalne. Drugą oznaką prawidłowego przebiegu fluidyzacji danego granulatu, obok widocznego procesu fluidyzacji w komorze zasadniczej reaktora przez wzierniki, było płynne wyprowadzanie materiału po kalcynacji przez komorę chłodzącą reaktora. Materiał skalcynowany gromadzony był dopiero po upływie ok. 20 min od rozpoczęcia podawania go do komory zasadniczej reaktora. Gwarantowało to uzyskanie próbki zawierającej ziarna wyłącznie właściwego materiału skalcynowanego. Odebrany z chłodzącej komory fluidalnej materiał, produkt końcowy o wysokiej temperaturze był studzony w oddzielnym naczyniu do temperatury otoczenia.

Z uwagi na różnorodność badanych materiałów oraz ich przeznaczenie, podczas badań ustalono następujące temperatury procesu kalcynacji dla przyjętych granulatów ilastych:

- 850°C: A <2 mm, B <5 mm, C < 2mm, D 1-4 mm, D<1 mm,
- 750°C: B <3 mm, B 1-3 mm,
- 700°C: B <1 mm.

Ustalono iż, czas procesu kalcynacji granulatu we wszystkich przypadkach będzie wynosił 10 min. Objętość komory zasadniczej, w której zachodzi proces kalcynacji fluidalnej jest stała i wynosi 0,0021 m³. Czas kalcynacji został określony przy założeniu, że objętość złoża wypełnia całkowicie objętość komory zasadniczej i zależy od prędkości fluidyzacji i natężenia strumienia materiału ilastego. Materiał ilasty był podawany przez podajnik ślimakowy z ustaloną prędkością do komory zasadniczej, gdzie formowane jest złożę fluidalne. Czas kalcynacji stanowi czas potrzebny na przejście ziarna materiału ilastego przez reaktor kalcynacji fluidalnej, od momentu jego wprowadzenia do komory zasadniczej do momentu jego wyprowadzenia z komory chłodzącej reaktora.

Każdorazowo po procesie kalcynacji oznaczono stratę prażenia oraz stopień kalcynacji, a także zbadano rozkłady ziarnowe oraz skład chemiczny produktu kalcynacji.

4.5.2 Wyniki badań kalcynacji fluidalnej wybranych materiałów ilastych w reaktorze fluidalnym

Przygotowane do badań granulaty były badane w następującej kolejności:

- materiał typu A <2 mm,
- materiały typu B: B <1 mm, B <3 mm, B 1-3 mm, B<5 mm,
- materiał typu C < 2mm,
- materiały typu D: D 1-4 mm, D<1 mm.

Prędkość fluidyzacji utrzymywana w trakcie kalcynacji oraz wyniki oznaczonej straty prażenia i stopnia kalcynacji przedstawiono w tab. 8.

Zauważono, że materiał typu A <2 mm, ulegał w reaktorze procesowi kalcynacji w warunkach stabilnej fluidyzacji przy prędkości fluidyzacji o 0,02 m/s wyższej niż wynikająca z przeprowadzonych wcześniej obliczeń (tab. 7 i 8).

Następnie procesowi kalcynacji poddano materiały typu B. Materiał B <1 mm podczas wyznaczania parametrów fluidyzacji (rozdział 4.2) został zaklasyfikowany do grupy C – tzw. skłonne do zlepiania, trudne do fluidyzacji. Początkowo, trudno było uzyskać stabilną fluidyzację przy prędkości fluidyzacji wynikającej z obliczeń. Jednakże przy 3,5- krotnym zwiększeniu prędkości fluidyzacji uzyskano jego stabilną fluidyzację i przeprowadzono proces kalcynacji fluidalnej (tab. 7 i 8). Granulaty B <3 mm oraz B 1-3 mm również ulegały w reaktorze procesowi kalcynacji w warunkach stabilnej fluidyzacji, jednakże w ich przypadku również należało odpowiednio dostosować prędkości fluidyzacji. Prędkość fluidyzacji podczas eksperymentów kalcynacji w przypadku materiałów B <3 mm była 2 razy większa niż obliczona, a w przypadku materiału B 1-3 mm była niższa o 0,3 m/s (tab. 7 i 8).

Materiał typu B <5 mm podczas wyznaczania parametrów fluidyzacji (rozdział 4.2) został zaklasyfikowany według klasyfikacji Geldarta do grupy D – tzw. skłonne do fontannowania. Podczas badań eksperymentalnych nie ulegał fluidyzacji w reaktorze. Pomimo prób dostosowania prędkości fluidyzacji poprzez sterowanie strumieniem powietrza fluidyzującego nie obserwowano formowania się złoża w komorze zasadniczej reaktora, dodatkowo nie następowało płynne wyprowadzanie materiału przez komorę chłodzącą. Z tego powodu zdecydowano się na przerwanie eksperymentu.

W przypadku materiału typu C <2 mm proces kalcynacji przebiegał prawidłowo w warunkach stabilnej fluidyzacji, ale również należało odpowiednio dostawać prędkość fluidyzacji, która była blisko 3,5 razy wyższa niż wynikająca z obliczeń (tab. 7 i 8).

Na koniec procesowi kalcynacji poddano materiały typu D. Materiał D 1-4 mm ulegał procesowi kalcynacji w warunkach stabilnej fluidyzacji, a prędkość fluidyzacji była

prawie 2 razy mniejsza niż obliczona (tab. 7 i 8). Materiał D <1 mm nie uległ fluidyzacji w reaktorze. Podobnie jak materiał B <1 mm został on zaklasyfikowany do grupy C według klasyfikacji Geldarta – tzw. skłonne do zlepiania, trudne do fluidyzacji, ale w tym przypadku nie udało się osiągnąć stabilnej fluidyzacji. Podobnie jak podczas badań kalcynacji granulatu typu B <5 mm mimo podjętych prób dostosowania prędkości fluidyzacji poprzez sterowanie strumieniem powietrza fluidyzującego nie obserwowano formowania się złoża przez wzierniki w komorze zasadniczej reaktora, dodatkowo nie następowało płynne wyprowadzanie materiału przez komorę chłodzącą. Przerwano eksperyment i usunięto zalegający materiał.

Przeprowadzone badania potwierdzają ustalenia dokonane w rozdziale 4.4.2. Gdzie stwierdzono, iż podczas badań fluidyzacji w kolumnie fluidalnej proces fluidyzacji pęcherzowej zaczynał się przy prędkości fluidyzacji dwukrotnie większej niż wyliczona teoretycznie (równanie 15, tab. 7) z uwagi na uwzględnianie przez system AWK subdrobnych cząsteczek zawieszonych w powietrzu podczas analizy, a niebędących częścią badanego materiału, które obniżają średnicę zastępczą wyliczaną z całej populacji ziaren. Z tego powodu, podczas procesu kalcynacji fluidalnej większości granulatów, wymagana była prędkość fluidyzacji kilkukrotnie większa od obliczonej w celu uzyskania jednorodnego złoża fluidalnego.

W przypadku badania procesu kalcynacji granulatów typu A <2 mm, C <2mm oraz D 1-4 mm w temperaturze 850°C stopień kalcynacji wyniósł blisko 100%, a dla temperatury 750°C 96,53% (materiał B 1-3 mm) oraz 97,52% (materiał B <3 mm). W temperaturze 700°C w przypadku materiału B <1 mm oznaczono stopień kalcynacji na poziomie 87,62%. W przypadku materiału B <5 mm stopień kalcynacji obliczono z odzyskanego materiału po nieudanej fluidyzacji i wynosił on 100%. W przypadku materiału D <1 mm stopień kalcynacji był niemożliwy do jednoznacznego oznaczenia ze względu na niewystarczającą ilość materiału po kalcynacji.

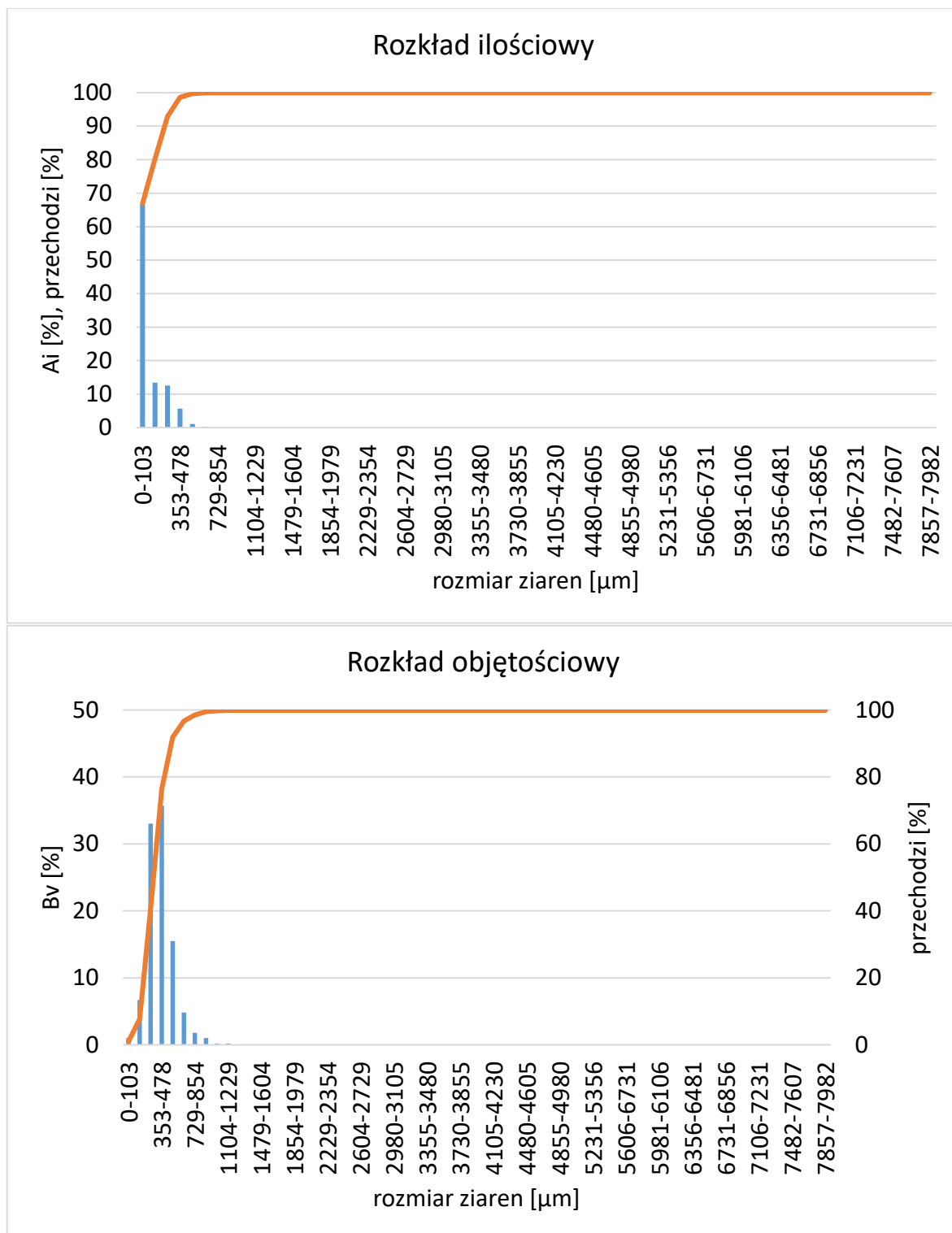
Tab. 8. Parametry procesu oraz wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji badanych materiałów ilastych

Materiał	Strata prażenia		Stopień kalcynacji	Temperatura fluidyzacji	Prędkość fluidyzacji
	Stan surowy	Stan po kalcynacji fluidalnej	Stan po kalcynacji fluidalnej		
A <2 mm	12,85%	0,00%	100,00%	850°C	0,12
B <1 mm	10,10%	1,25%	87,62%	700°C	0,21
B <5 mm	10,10%*	0,00%*	100,00%*	850°C	0,06
B <3 mm	10,10%	0,25%	97,52%	750°C	0,19
B 1<d<3 mm	10,10%	0,35%	96,53%	750°C	0,15
C <2 mm	14,15%	0,00%	100,00%	850°C	0,45
D 1-4 mm	26,00%	0,03%	99,88%	850°C	0,11
D <1 mm	25,78%**	----**	----**	850°C	0,22

*stopień kalcynacji obliczono z odzyskanego materiału po nieudanej fluidyzacji.

**stopień kalcynacji niemożliwy do jednoznacznego obliczenia ze względu na niewystarczającą ilość materiału po kalcynacji

Po zakończeniu eksperymentów kalcynacji materiałów ilastych zebrano subdrobne ziarna z separatora zainstalowanego na przewodzie kominowym służącym do odprowadzania gazów odlotowych z obu komór reaktora. Analiza AWK – rys. 28 wykazała, że w separatorze znajdującym się na przewodzie kominowym zebrano subdrobne ziarna o zakresie wielkości ziaren wynoszącym <1229 μm , gdzie prawie 67% ziaren stanowiła frakcja <103 μm .



Rys. 28. Wyniki analizy ziarnowej subdrobnych ziaren z separatora

Podczas procesu kalcynacji fluidalnej materiał ilasty uległ rozdrobieniu z dwóch powodów. Po pierwsze w wyniku wzajemnego oddziaływania ziaren granulatu materiału ilastego następowało ścieranie jego powierzchni zewnętrznej. Po drugie w wyniku mechanicznego oddziaływania oraz gwałtownych procesów dehydratacji i dehydroksylacji

następowała dezintegracja ziaren. Jednocześnie część najdrobniejszej frakcji unosiła się wraz z gazami wylotowymi z reaktora. Można to zauważyć na rozkładach ziarnowych ilościowych oraz objętościowych – rys. 29-35, które przedstawiają porównanie rozkładów ziarnowych przed i po procesie kalcynacji. Krzywe zaznaczone kolorem pomarańczowym i żółtym przedstawiają krzywe skumulowane.

Na rozkładach ilościowych granulatów po udanym procesie kalcynacji można zauważyć wzrost ilości ziaren o średnicy $<48\ \mu\text{m}$ o 8-40% w porównaniu z rozkładem przed procesem kalcynacji. Dla poszczególnych materiałów odnotowano następujący wzrost ilości ziaren o średnicy $<48\ \mu\text{m}$ po procesie kalcynacji:

- materiał A $<2\ \text{mm}$ (rys. 29) - 12%,
- materiał B $<3\ \text{mm}$ – (rys. 31) - 20%,
- materiał B $<1\ \text{mm}$ (rys. 32) - 8%,
- materiał B 1-3 mm (rys. 33) – 12%,
- materiał C $<2\ \text{mm}$ (rys. 34) – 10%,
- materiał D 1-4 mm (rys. 35) – 40%.

W przypadku materiału typu B $<5\ \text{mm}$ (rys. 30), gdzie nie udało się przeprowadzić procesu kalcynacji fluidalnej udział ziaren w o średnicy $<48\ \mu\text{m}$ zmniejszył się o 40%. Było to spowodowane wielokrotnym zwiększeniem prędkości fluidyzacji podczas prób formowania złoża z granulatu w reaktorze, które spowodowały zwiększony unos ziaren o średnicy $<48\ \mu\text{m}$ z gazami wylotowymi z reaktora.

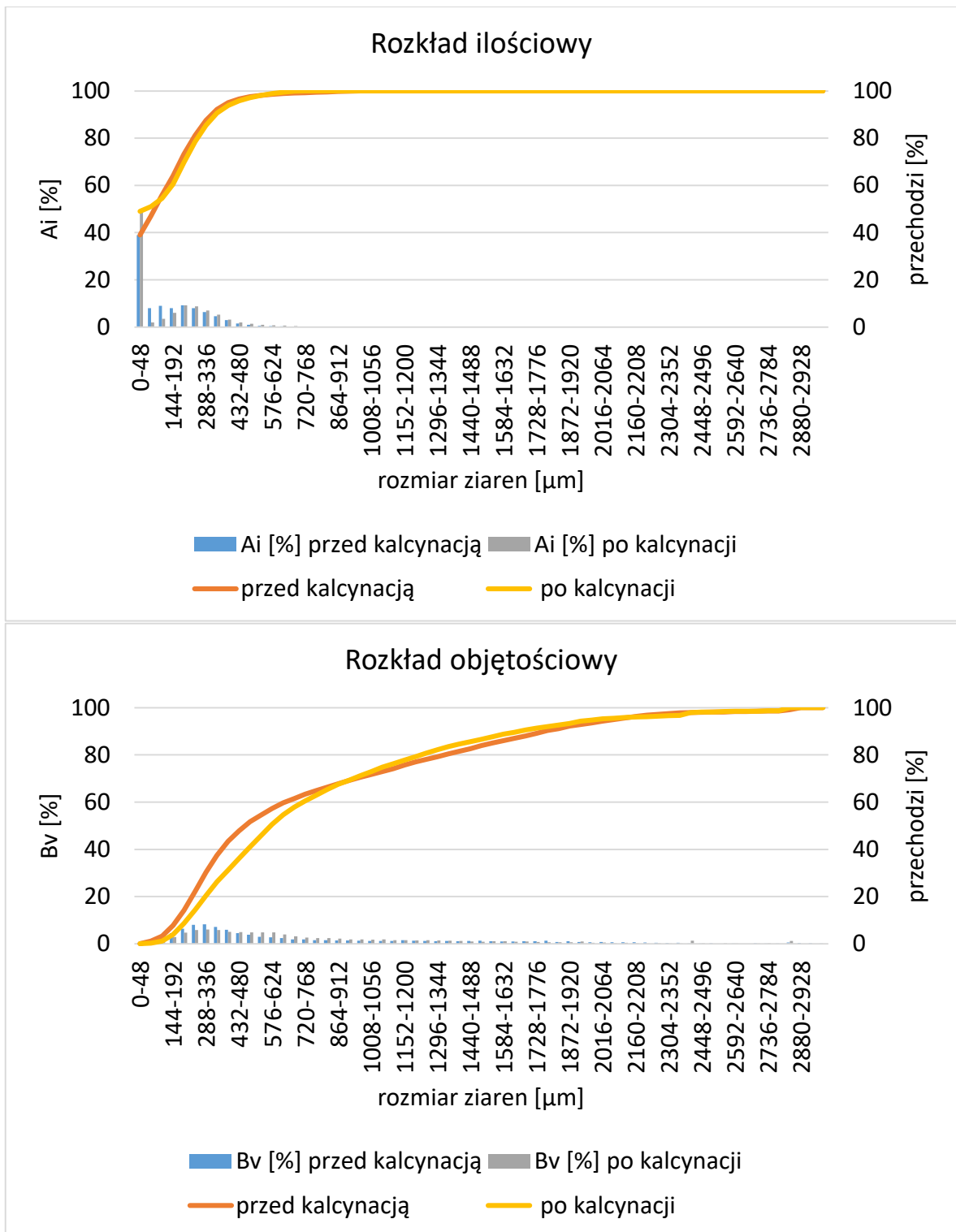
Z kolei na rozkładach objętościowych po procesie kalcynacji dla większości materiałów widoczny jest ubytek drobnych ziaren w porównaniu z rozkładami przed procesem kalcynacji na skutek unosu drobnych ziaren z gazami wylotowymi z reaktora. Dla większości materiałów jest on szczególnie widoczny w zakresie $48\text{-}336\ \mu\text{m}$:

- materiał A $<2\ \text{mm}$ (rys. 29) – 10%,
- materiał B $<3\ \text{mm}$ – (rys. 31) - 37%,
- materiał B $<1\ \text{mm}$ (rys. 32) - 34%,
- materiał B 1-3 mm (rys. 33) – 1,6%.

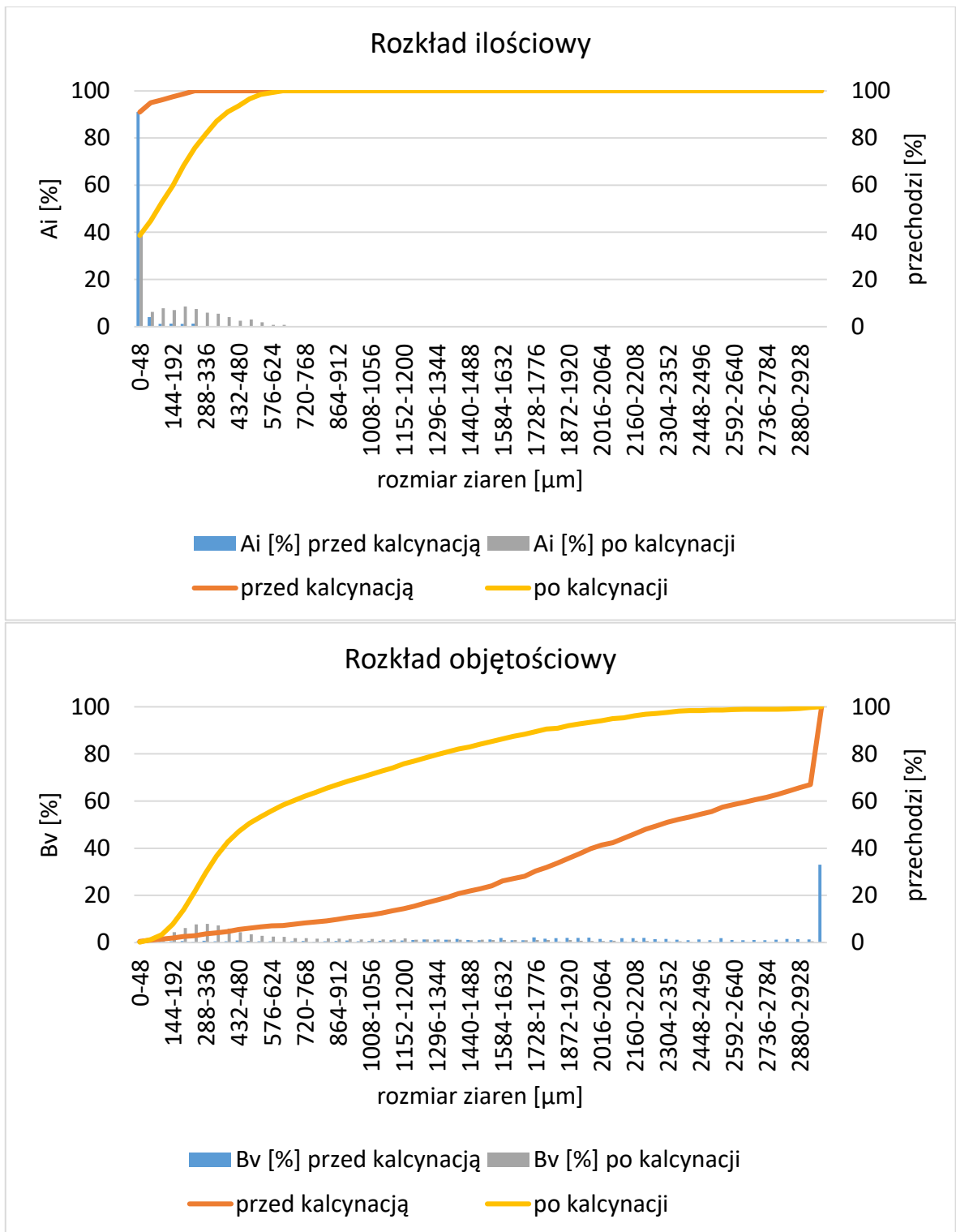
W przypadku materiału C $<2\ \text{mm}$ (rys. 34) odnotowano ubytek ziaren w zakresie $48\text{-}192\ \mu\text{m}$ o 0,19%.

Natomiast w przypadku materiału D 1-4 mm (rys. 35) odnotowano wzrost o 22% udziału ziaren o średnicach w zakresie 48-336 μm . Ze względu na to, że prędkość fluidyzacji podczas badań kalcynacji materiału D 1-4 mm była prawie 2 razy mniejsza niż obliczona nie odnotowano tak dużego unosu drobnych ziaren jak w przypadku pozostałych materiałów, gdzie prędkości były podobne lub zwiększone kilkukrotnie.

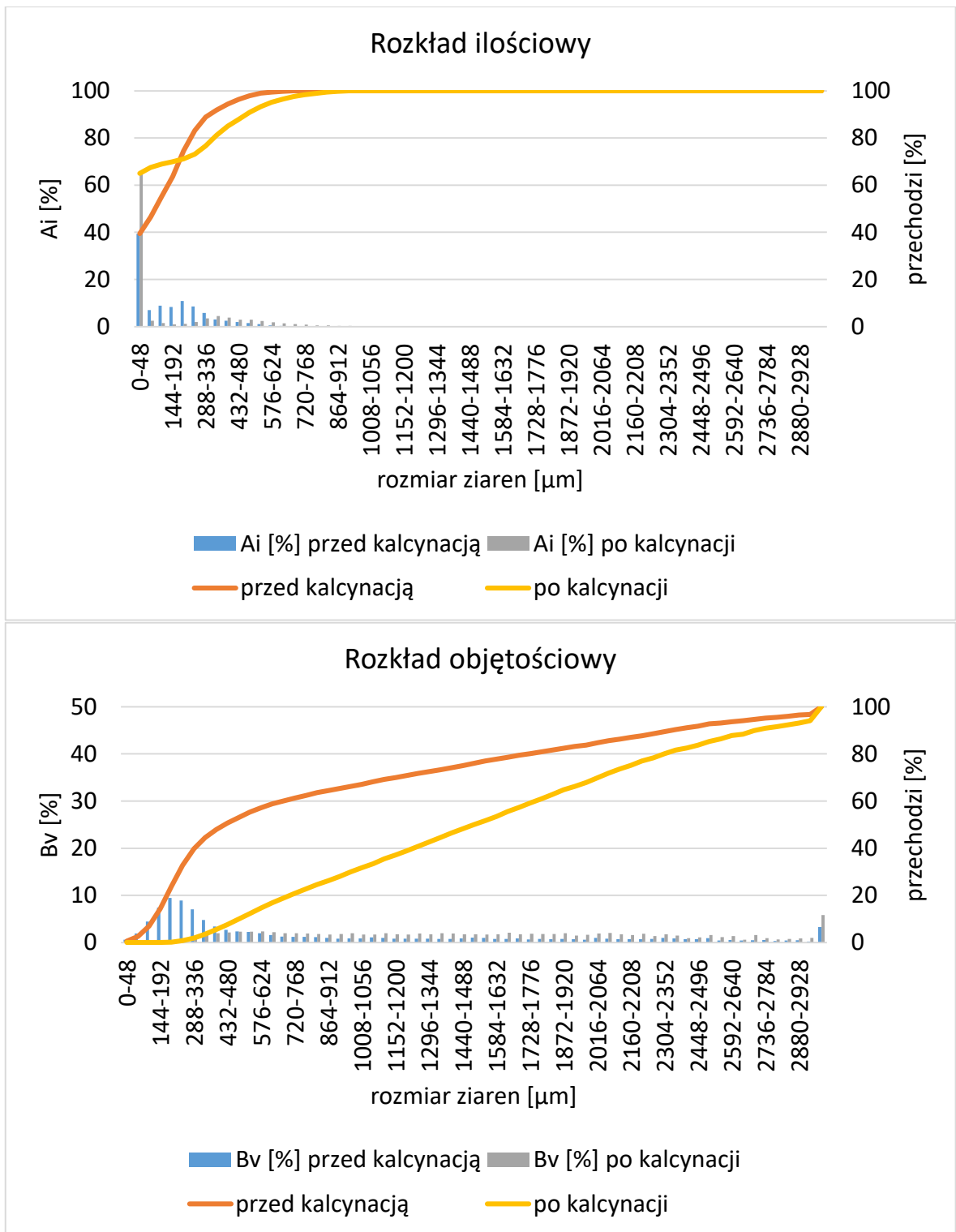
W przypadku materiału typu B < 5mm (rys. 30), gdzie nie udało się przeprowadzić procesu kalcynacji fluidalnej w podanym zakresie 48-336 μm odnotowano wzrost ilości ziaren o 26%.



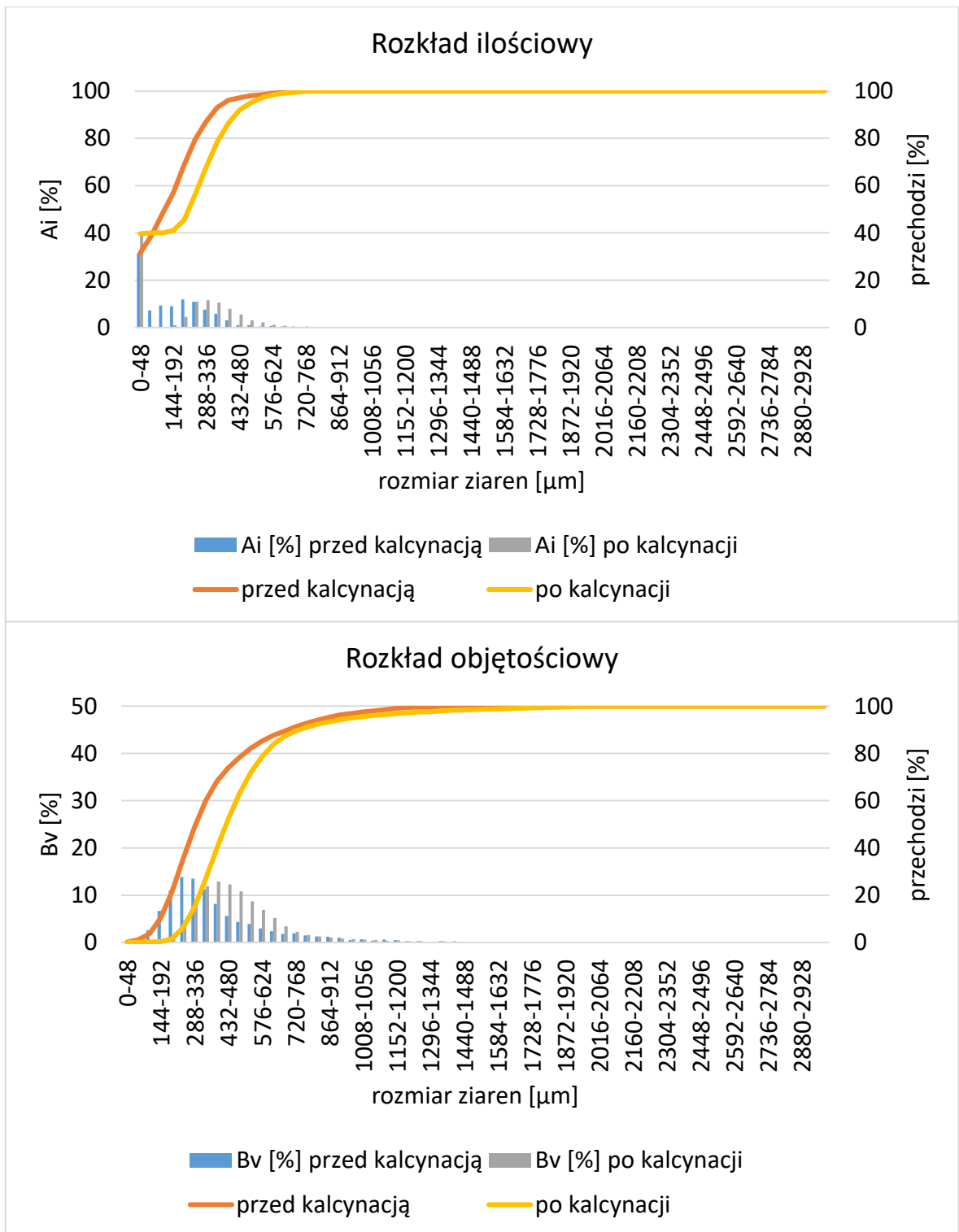
Rys. 29. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu A <2mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



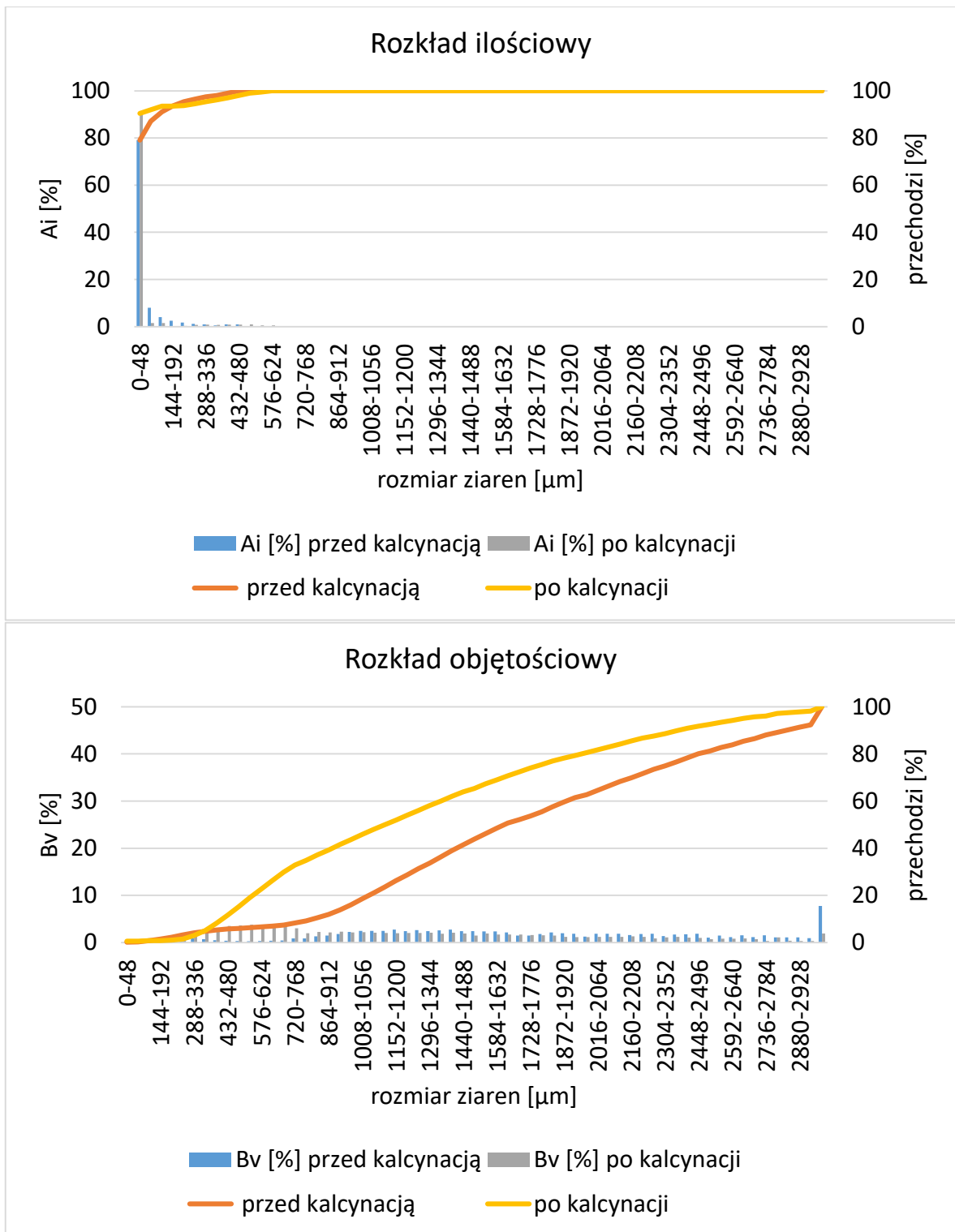
Rys. 30. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B<5 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



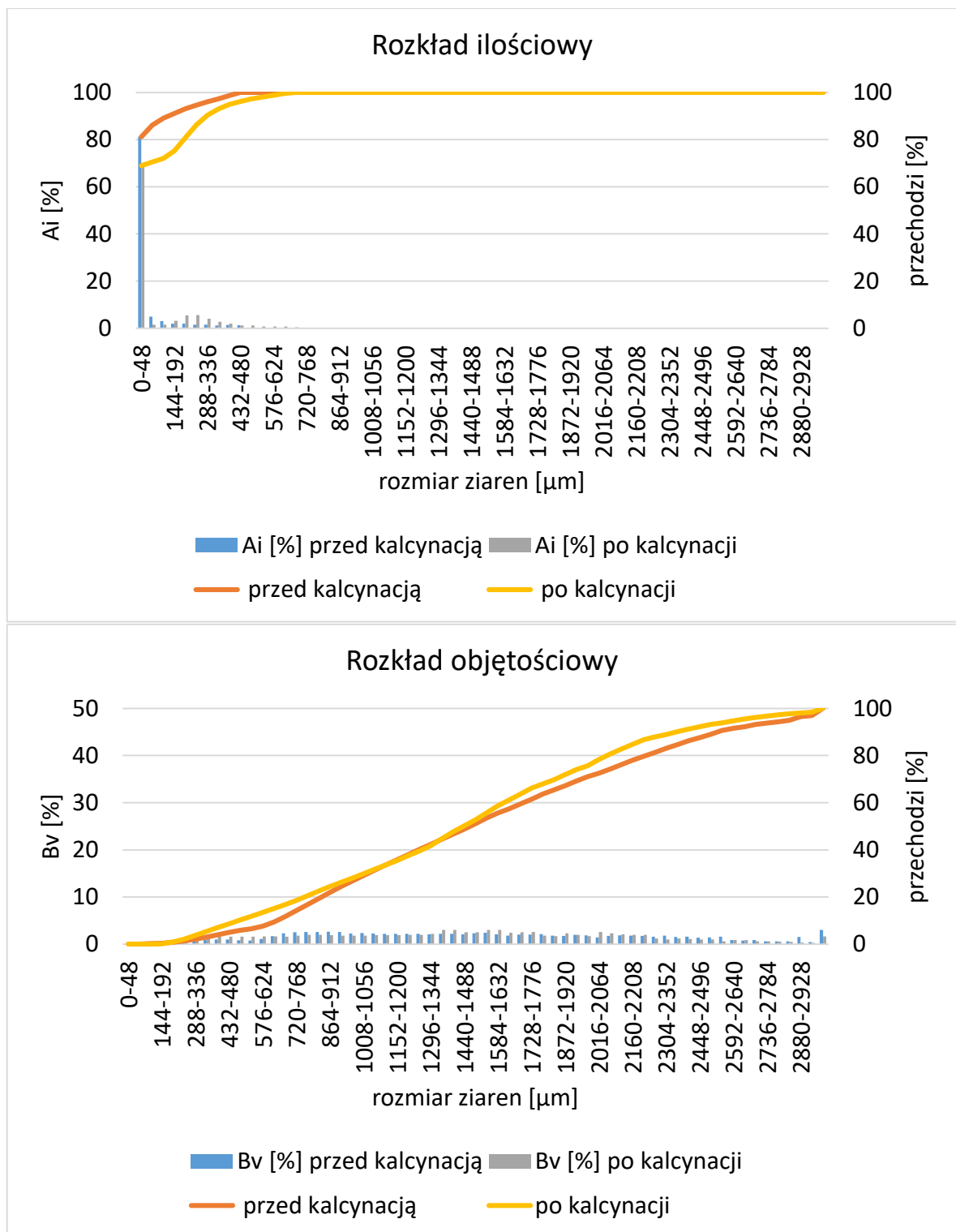
Rys. 31. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <3 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



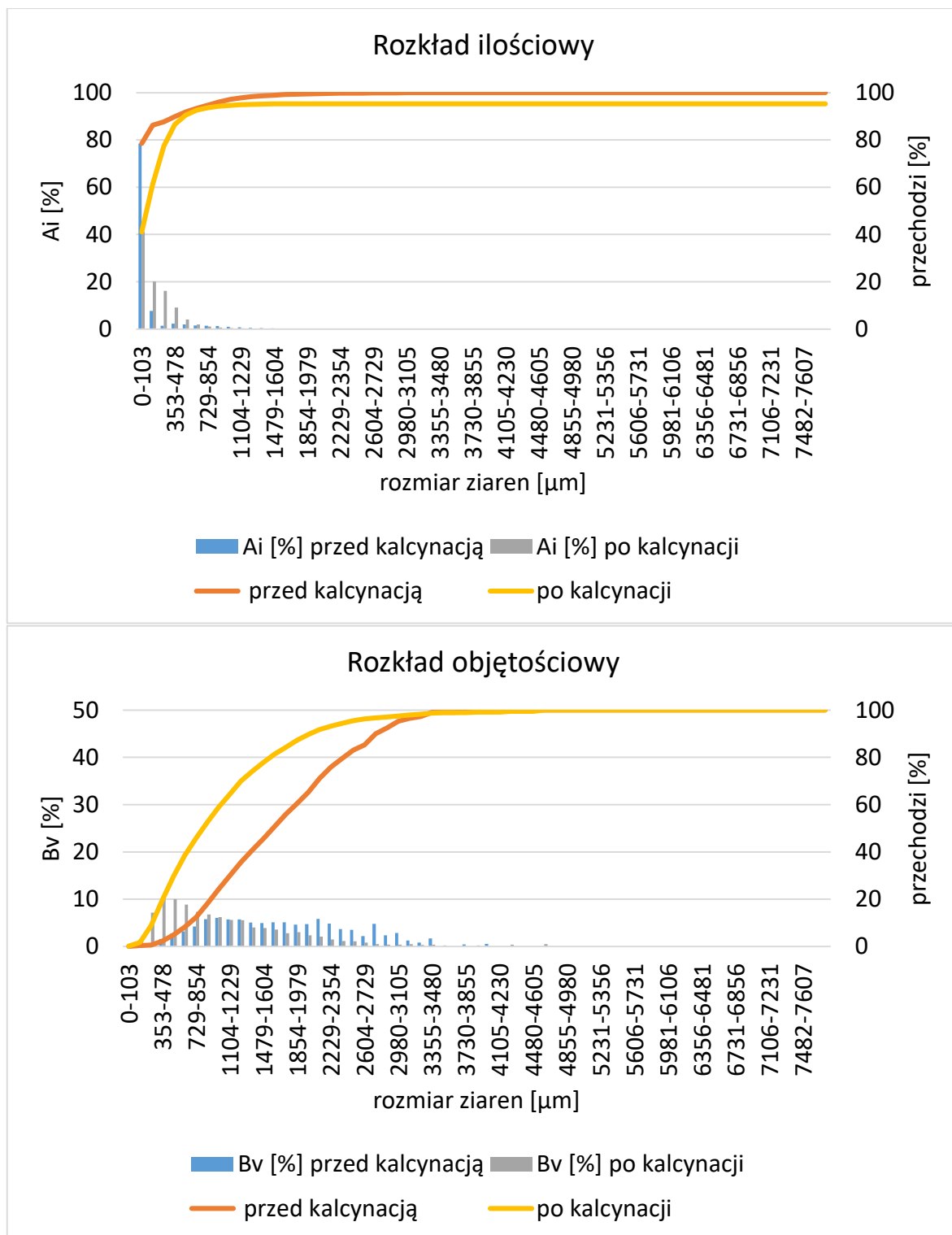
Rys. 32. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <1 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



Rys. 33. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B 1 – 3 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



Rys. 34. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu C <2 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji



Rys. 35. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D 1-4 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji

Analizie podlegał również wpływ procesu kalcynacji na skład chemiczny badanych iłów. Wyniki analiz chemicznych [83] wskazują, że tlenki nie reagują ze sobą ani nie ulegają przekształceniu pod wpływem wysokiej temperatury. Natomiast następuje całkowite wypalenie węglowych substancji organicznych.

5 BADANIA WPŁYWU WILGOTNOŚCI GRANULOWANEGO MATERIAŁU ILASTEGO NA PROCES KALCYNACJI FLUIDALNEJ

Jedną z najważniejszych cech materiału ilastego jest jego wilgotność. W zależności od pory roku i lokalizacji kamieniołomu oraz metody wydobycia, wilgotność surowców ilastych może wahać się od kilku do ponad czterdziestu procent. Materiały lite absorbują wodę na powierzchni zewnętrznej, materiały o budowie ziarnistej i włóknistej gromadzą wodę wewnątrz porów i kapilar. Surowce ilaste w zależności od stopnia uwilgotnienia charakteryzują zmienne właściwości. W stanie wilgotnym są one plastyczne i maziste. Podczas suszenia kurczą się, ponieważ ziarna materiału na skutek utraty wilgoci zbliżają się do siebie, stając się bardziej zwarte.

W przypadku dotychczas stosowanych technologii (pieców szybowych oraz obrotowych) wykorzystywane materiały ilaste często wymagają wstępnego suszenia przed procesem kalcynacji. Wysoka zawartość wilgoci jest ponadto kłopotliwa w procesie kruszenia i transportu [15]. W pracy [96] sugerowano wykorzystanie w technologii kalcynacji fluidalnej całkowicie wysuszonych surowców ilastych, jednakże wyniki badań eksperymentalnych opisane w rozdziale 4 dowodzą, iż nie jest to konieczne. W pracy podjęto próbę określenia granicznej zawartości wilgoci granulatu pozwalającą na właściwy proces kalcynacji fluidalnej w reaktorze. Ze względu na największe zainteresowanie surowcem ilastym oznaczonym w pracy jako typ B przez potencjalnych odbiorców kalcynatów przeprowadzono badania kalcynacji tego materiału o różnej zawartości wilgoci.

Sposób przygotowania granulatu do procesu kalcynacji w reaktorze fluidalnym opisany w rozdziale 4.1.1 wskazuje, że w celu osiągnięcia wilgotności materiału poniżej 5% należy 4 lub 5 krotnie powtarzać proces suszenia w warunkach transportu ślimakowego.

Wykorzystanie w kalcynatorze fluidalnym granulatu o kilkuprocentowej zawartości wilgoci pozwoli zmniejszyć nakłady energetyczne na proces suszenia. Suszenie w warstwie fluidalnej cechuje duża powierzchnia bezpośredniego kontaktu gazu i materiału oraz mieszanie gazu poprzez ruch cząstek ciała stałego, co intensyfikuje proces suszenia.

5.1 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Materiał badawczy typu B wybrany do badań miał zróżnicowane uziarnienie oraz zawartość wilgoci. Materiały badane w niniejszym rozdziale zostały oznaczone następująco:

- B1 <5 mm
- B2 <3 mm.

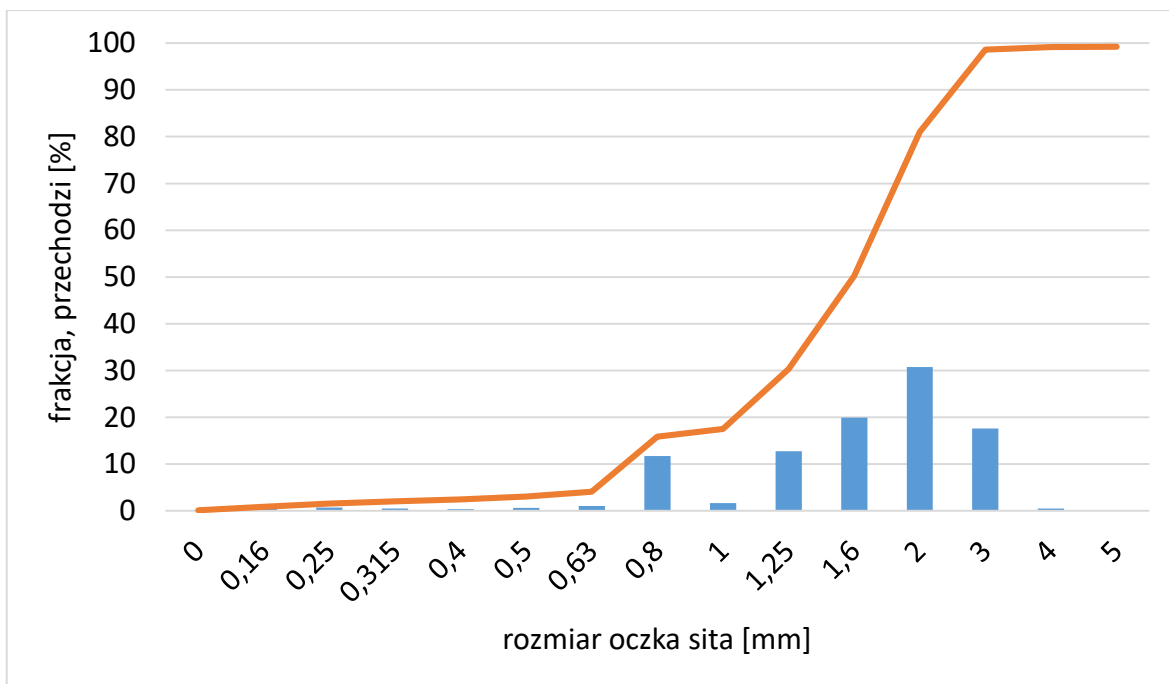
Zgodnie z przyjętą w pracy procedurą materiały zostały poddane analizie technicznej i ziarnowej opisanej w rozdziale 4.1.3. Dodatkowo wyznaczono rozkłady ziarnowe materiału przy zastosowaniu metody sitowej zgodnie z [97]. Metodę tą wybrano z uwagi na wyznaczone wcześniej parametry fluidyzacji oraz wyniki badań eksperymentalnych (rozdział 4). Stwierdzono, że proces fluidyzacji pęcherzowej rozpoczyna się przy prędkości fluidyzacji dwukrotnie większej niż wyliczonej teoretycznie (równanie 15, tab. 7), a podczas badań eksperymentalnych kalcynacji różnice między prędkościami obliczonymi oraz wymaganymi dla utrzymania stabilnej fluidyzacji w reaktorze były większe (nawet 3,5 razy). Średnica zastępcza w przypadku analizy sitowej została odczytana z wykresów skumulowanych, jako rozmiar oczka sita, przez które przechodzi 40% materiału [98].

Wyniki przeprowadzonych analiz technicznych materiałów zostały przedstawione w tab. 9.

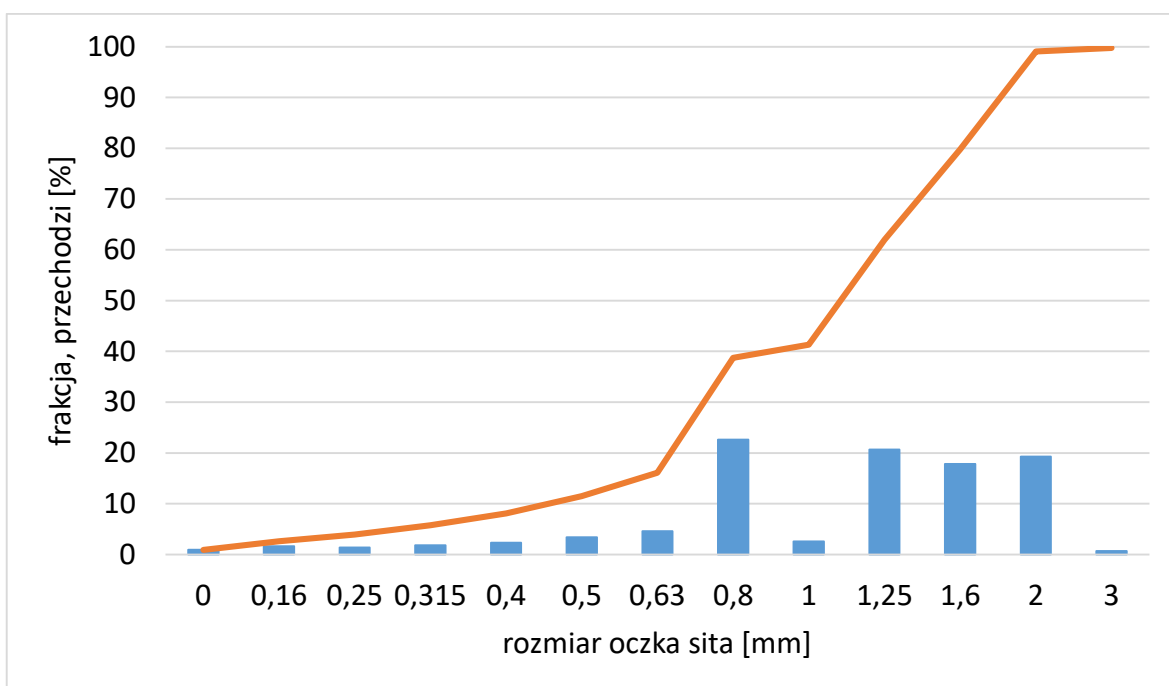
Tab. 9. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, straty prażenia oraz gęstości nasypowej materiałów B1 i B2

	Uziarnienie	Zawartość wilgoci [%]	Strata prażenia [%]	Gęstość nasypowa [kg/m³]
Materiał B1	<5 mm	9,64	18,20	993,76
Materiał B2	<3 mm	4,32	11,13	1031,59

Rozkłady ziarnowe przy zastosowaniu metody sitowej przedstawiają rys. 36 i 37 a analizatora AWK – rys. 38 i 39 (kolorem pomarańczowym oznaczono wykresy skumulowane) Na podstawie rozkładów ziarnowych wyznaczonych metodą sitową oraz AWK ponownie wyznaczono średnice zastępcze – tab. 10 i 11.



Rys. 36. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału typu B1 <5 mm



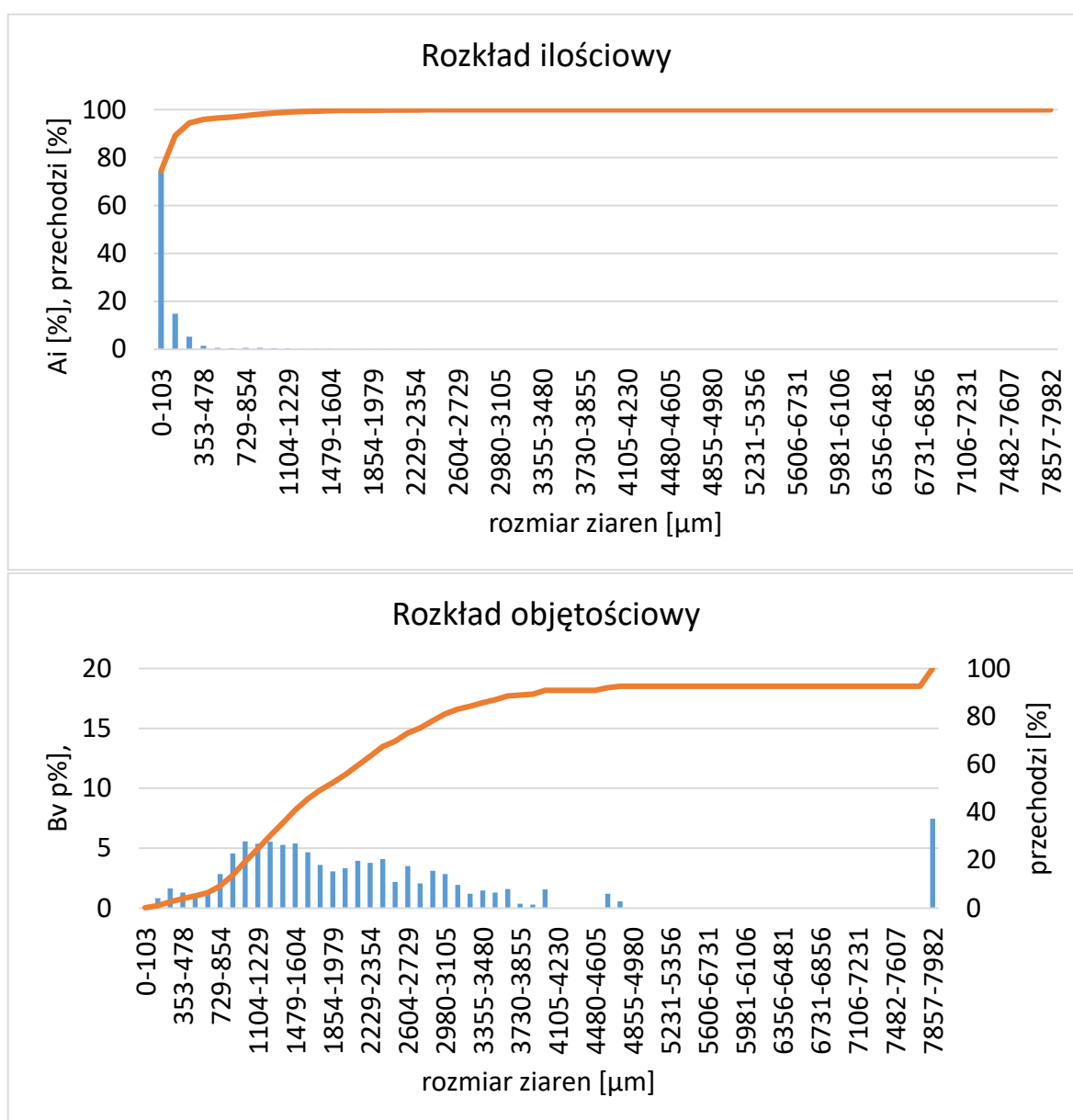
Rys. 37. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału typu B2 <3 mm

Tab. 10. Średnice uzyskane w wyniku analizy sitowej materiałów typu B

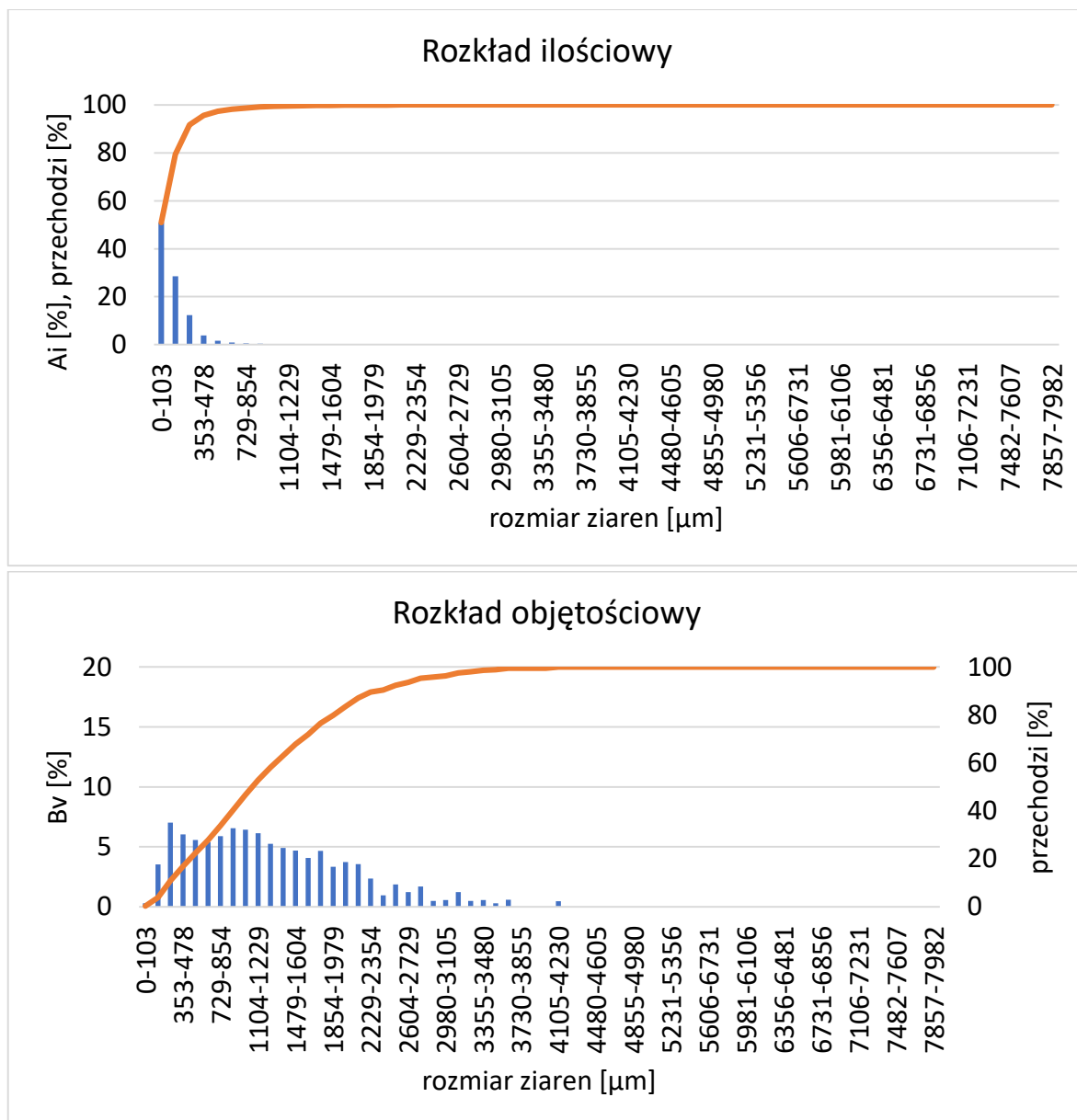
Średnica da [mm]	Materiał	
	B1 <5mm	B2 <3mm
	1,8	1,25

Tab. 11. Średnice uzyskane w wyniku analizy AWK materiałów typu B

	Materiał	
Średnica	B1 <5mm	B2 <3mm
dn [μm]	128,00	167,33
ds [μm]	271,70	252,00
dv [μm]	476,00	367,33
da [μm]	1472,70	1383,67
dgeo [μm]	72,90	111,00
Dmed [μm]	43,40	103,57
Dmod [μm]	51,60	51,60



Rys. 38. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B1 <5 mm



Rys. 39. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B2 < 3 mm

Materiał B1 < 5 mm charakteryzował się zawartością wilgoci $\approx 9,64\%$. Rozkład ziarnowy materiału wskazuje na znaczny udział ziaren o średnicy powyżej 3mm (około 20% masy materiału). Natomiast zawartość wilgoci materiału B2 < 3 mm wynosiła $\approx 4,32\%$, przy nieznacznym udziale ziaren o średnicy powyżej 3mm.

5.2 PARAMETRY FLUIDYZACJI

Parametry fluidyzacji materiałów B1 i B2 zostały obliczone zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 4.2. Jediną różnicą było przyjęcie średnicy zastępczej na podstawie wyników analizy sitowej. W tabeli 12 przedstawiono wyniki obliczeń parametrów

fluidyzacji sporządzone dla temperatury otoczenia 20°C oraz temperatur kalcynacji: 650, 750 oraz 850°C

Tab. 12. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji materiału B1 <5 mm oraz B2 <3 mm

Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji					
Temperatura	[°C]	20	850	750	650
Materiał B1 <5 mm					
Ar	[-]	194573,25	8908,90	10595,43	13407,55
Re _{mf}	[-]	65,96	6,02	7,04	8,67
U _{mf}	[m/s]	0,58	0,47	0,49	0,50
U _t	[m/s]	10,32	0,88	1,04	1,27
U _{tr}	[m/s]	6,24	0,93	1,06	1,25
U _{mb}	[m/s]	0,18	0,12	0,12	0,13
Materiał B2 <3 mm					
Ar	[-]	67645,65	3097,19	3683,51	4661,16
Re _{mf}	[-]	31,96	2,23	2,64	3,30
U _{mf}	[m/s]	0,41	0,25	0,26	0,28
U _t	[m/s]	7,35	0,63	0,74	0,91
U _{tr}	[m/s]	5,39	0,81	0,92	1,08
U _{mb}	[m/s]	0,41	0,25	0,26	0,28

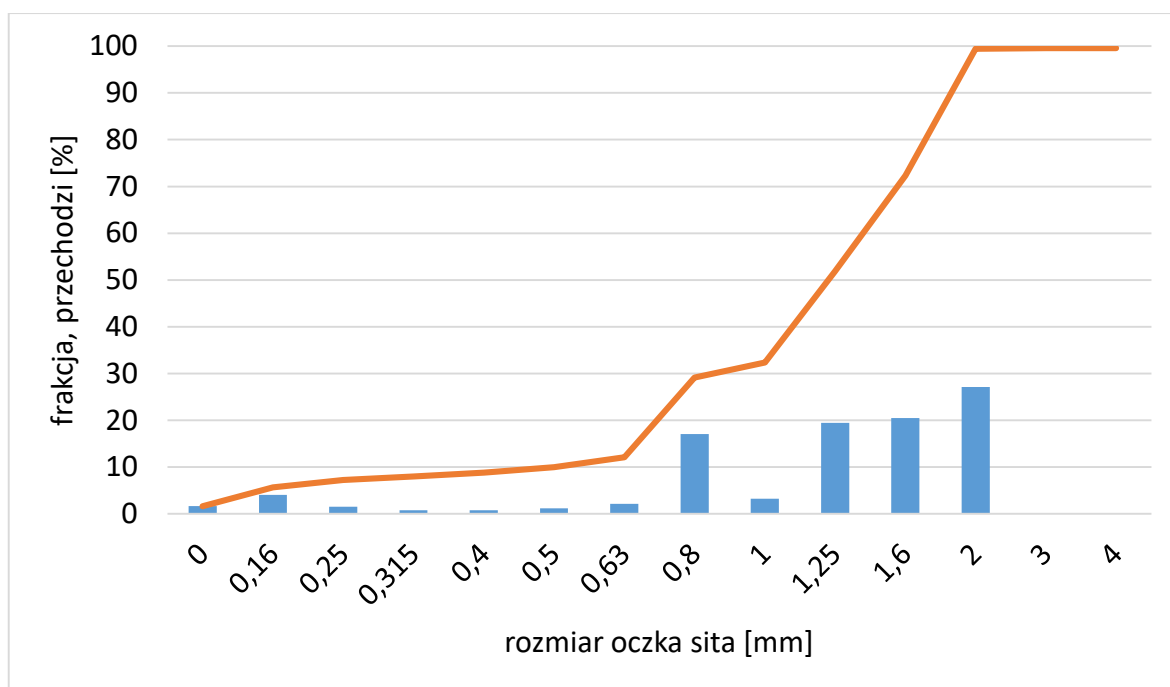
5.3 BADANIA FLUIDYZACJI MATERIAŁU TYPU B W TEMPERATURZE OTOCZENIA

5.3.1 Metodyka badawcza

Badania fluidyzacji w laboratoryjnej kolumnie fluidyzacyjnej (rozdział 4.3.1.1) w temperaturze otoczenia, miały na celu potwierdzenie możliwości uzyskania stabilnej fluidyzacji przyjętego materiału.

Badania fluidyzacji zostały przeprowadzone dla 4 próbek materiału B1. Z uwagi na wcześniejsze wyniki kalcynacji materiałów ilastych o różnych uziarnieniach (rozdział 4), gdzie nie udało się uzyskać fluidyzacji jednorodnej podczas procesu kalcynacji w reaktorze fluidalnym materiału o uziarnieniu <5 mm zdecydowano się na odsianie ziaren powyżej 3mm z połowy materiału B1. Uzyskano wówczas dwa materiały B1 <5 mm i B1 <3 mm.

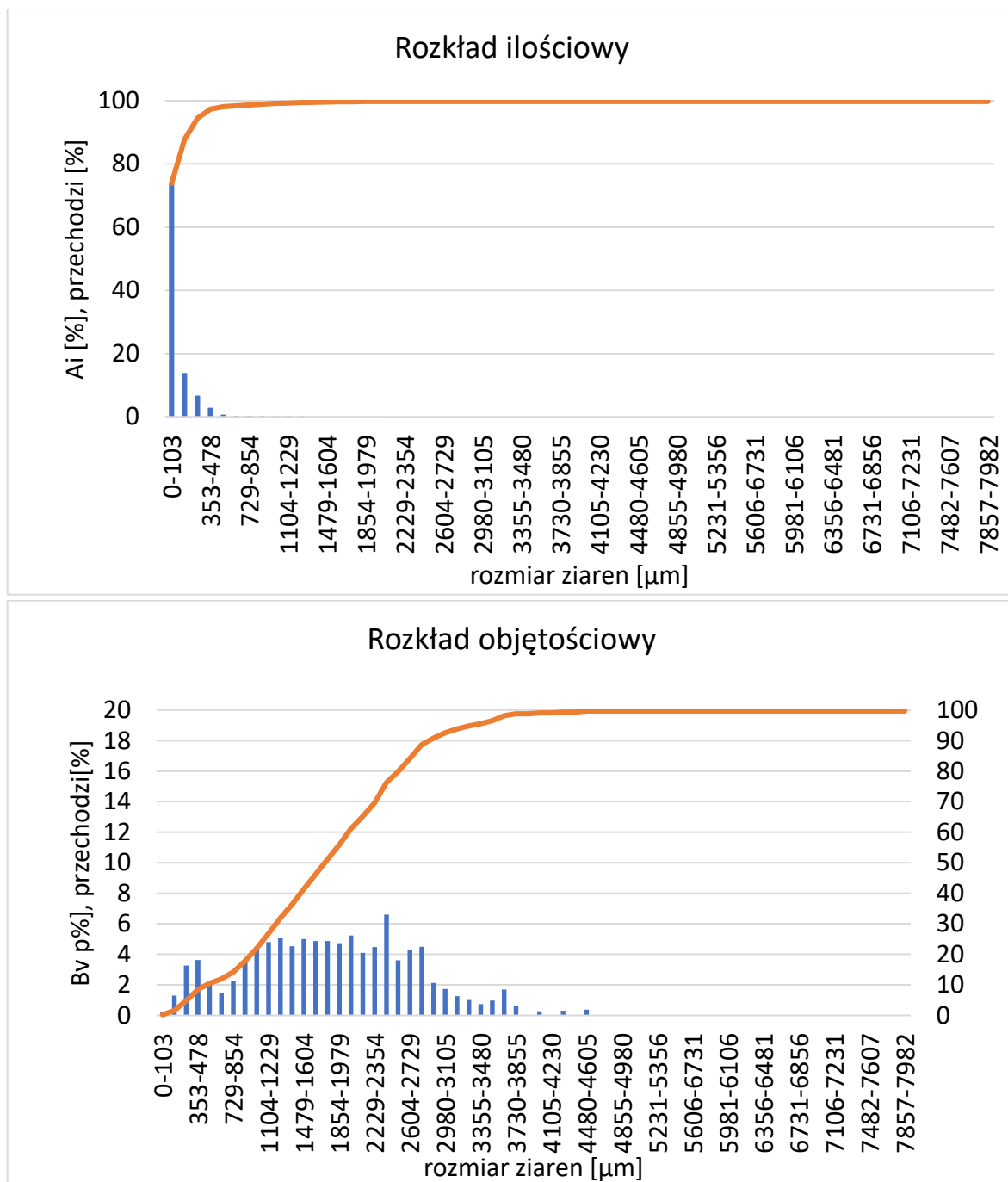
Materiał po odsianiu ziaren został ponownie poddany oznaczeniu gęstości nasypowej, analizie ziarnowej przy zastosowaniu metody sitowej – rys. 40 oraz analizatora AWK – rysunek 41 (kolorem pomarańczowym oznaczono wykresy skumulowane). Na podstawie rozkładu ziarnowego wyznaczono średnice zastępcze – tab. 11. Gęstość nasypowa materiału wynosiła 993,99 [kg/m³].



Rys. 40. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1 <3 mm

Tab. 13. Średnice uzyskane w wyniku analizy AWK materiału B1 <3 mm

Średnice	B1 <3 mm
d_n [μm]	119,67
d_s [μm]	228,00
d_v [μm]	393,67
d_a [μm]	1373,33
d_{geo} [μm]	73,37
D_{med} [μm]	40,70
D_{mod} [μm]	51,60



Rys. 41. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B1 <3 mm

Następnie wyznaczono parametry fluidyzacji materiału B1 <3mm – tab. 14.

Tab. 14. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji materiału B1 <3mm

Temperatura	[°C]	27	850	750	650
Ar	[-]	73315,58	3356,89	3992,38	5051,99
Re_{mf}	[-]	33,88	2,41	2,85	3,56
U_{mf}	[m/s]	0,41	0,26	0,27	0,29
U_t	[m/s]	5,54	6,37	6,27	6,17
U_{tr}	[m/s]	5,39	0,81	0,92	1,08
U_{mb}	[m/s]	0,13	0,09	0,09	0,09

Badania eksperymentalne fluidyzacji w temperaturze otoczenia, w laboratoryjnej kolumnie fluidalnej przeprowadzono na próbkach o masie 2000 g przygotowanych z materiału B1 w kolejności:

- materiał surowy B1 <5 mm o zawartości wilgoci $\approx 9,64\%$,
- materiał B1 < 5mm po procesie kalcynacji w piecu mufowym w temperaturze 850°C przez 2 godziny,
- materiał surowy B1 <3 mm, materiał po odsianiu ziaren powyżej 3 mm, o zawartości wilgoci $\approx 9,64\%$,
- materiał B1 <3 mm, materiał po odsianiu ziaren powyżej 3 mm, po procesie kalcynacji w piecu mufowym w temperaturze 850°C przez 2 godziny.

5.3.2 Wyniki badań fluidyzacji materiału B w temperaturze otoczenia

Uzyskane na drodze obserwacji wyniki badań fluidyzacji materiału B1 w laboratoryjnej kolumnie fluidyzacyjnej zostały zestawione w tab. 15.

Tab. 15. Wyniki badań fluidyzacji materiału B1 w laboratoryjnej kolumnie fluidyzacyjnej

Lp.	Próbka materiału	Obserwacje
1.	materiał B1 surowy o uziarnieniu do 5 mm	wystąpienie zjawiska tłokowania, nastąpiło rozwarstwienie, segregacja materiału
2.	materiał B1 surowy o uziarnieniu do 3 mm	
3.	materiał B1 po procesie kalcynacji (2h w piecu mufowym w temperaturze 850°C) o uziarnieniu do 5 mm	ulegał fluidyzacji, która była niestabilna
4.	materiał B1 po procesie kalcynacji (2h w piecu mufowym w temperaturze 850°C) o uziarnieniu do 3 mm	stabilna fluidyzacja

Materiał surowy B1 o wilgotności $\approx 9,64\%$ dla obu uziarnień (B1<5mm oraz B1<3mm) ulegał zjawisku tłokowania. Stabilną warstwę fluidalną uzyskano dopiero dla materiału po kalcynacji o uziarnieniu poniżej 3 mm.

5.4 BADANIA PROCESU KALCYNACJI FLUIDALNEJ SUROWCA ILASTEGO TYPU B O RÓŻNEJ ZAWARTOŚCI WILGOCI

5.4.1 Metodyka badawcza

Ze względu na uzyskane wyniki badań fluidyzacji, do dalszych badań kalcynacji fluidalnej zakwalifikowano materiał B1<3 mm. Z uwagi na uzyskanie niejednorodnej fluidyzacji materiału o wilgotności ≈9,64% obniżono zawartość jego wilgoci poprzez suszenie go w laboratorium w temperaturze otoczenia.

Nadmierna zawartość wilgoci w cząstkach może wpływać na ich zachowanie podczas fluidyzacji. Zwiększenie zawartości wilgoci zwiększa minimalną prędkość fluidyzacji. Ogólną korelację dla minimalnej prędkości fluidyzacji U_{mf} wyraża równanie 20 [99]:

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S} Re_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S^2} Re_{mf} = Ar \quad (20)$$

Gdzie liczby kryterialne:

- Reynoldsa Re_{mf} – określająca stosunek sił bezwładności do sił lepkości,
- Archimedesesa Ar – określająca stosunek sił wyporu do sił tarcia wewnętrznego wynikającego z lepkości płynu:

$$Re_{mf} = \frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu_g} \quad (21)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (22)$$

Gdzie:

ε_{mf} - porowatość międzyziarnowa w złożu przy minimalnej prędkości fluidyzacji, -

d_p - średnica cząstek na podstawie analizy przesiewowej, [m]

Φ_S - sferyczność cząstki, [-]

ρ_g - gęstość gazu, [m³/kg]

ρ_p - gęstość cząstki, [m³/kg]

μ_g – lepkość gazu, [kg/m*s]

g – przyspieszenie ziemskie, [m/s²]

Autorzy prac [100, 101] wykazali, że ε_{mf} zależy zarówno od właściwości fizycznych gazu fluidyzacyjnego, tj. gęstości i lepkości, jak i od zmian właściwości fizykochemicznych

cząstek. W szczególności zbadali wpływ wody zaadsorbowanej na powierzchni cząstek krzemionki wraz ze wzrostem temperatury. W niskich temperaturach zaobserwowali spadek ε_{mf} wraz ze wzrostem wilgotności, natomiast w wyższych temperaturach dla tej samej wilgotności wartości ε_{mf} były większe. Wyjaśnili, że zmiana ε_{mf} wraz z temperaturą jest spowodowana zmianą ilości wody zaadsorbowanej na powierzchni krzemionki, a następnie zmianą sił adhezji cząstek krzemionki, które przy prędkościach tak niskich jak U_{mf} mogą powodować tworzenie się skupisk, powodując osadzanie się dna o stosunkowo luźniejszej strukturze.

W przypadku fluidyzacji wilgotnych cząstek spadek ciśnienia złoża dla prędkości U_{mf} stopniowo wzrasta wraz ze wzrostem prędkości gazu. Na początku fluidyzacji nie wszystkie cząstki ulegają fluidyzacji z powodu sił adhezji w złożu, a górne warstwy złoża zwykle zaczynają fluidyzować, podczas gdy dolne warstwy są nadal nieruchome. Zatem spadek ciśnienia złoża jest nieco mniejszy niż spadek ciśnienia równoważny ciężarowi materiału złoża. Zwiększenie prędkości gazu dodatkowo zwiększa siłę oporu wywieraną na cząstki, co może rozdzielić więcej punktów styku między cząstkami, doprowadzając je w ten sposób do stanu fluidalnego. Spadek ciśnienia wzrasta wraz ze wzrostem prędkości gazu, ponieważ więcej cząstek musi zostać zawieszonych. Przy określonej prędkości wszystkie cząstki są zawieszane i następuje pełna fluidyzacja. W tym momencie spadek ciśnienia jest większy niż spadek ciśnienia ciężaru złoża ze względu na działanie sił adhezji. Dalszy wzrost prędkości gazu niekoniecznie powoduje liniowy wzrost spadku ciśnienia zgodnie z oczekiwaniami [102].

Materiał B1 <3 mm został rozdzielony na dwie części: B1a oraz B1b, które następnie poddano suszeniu w temperaturze otoczenia. Co kilka dni materiały mieszano, przesypywano je i mierzono ich wilgotność. Wyniki procesu suszenia przedstawiono na rys. 42. Krzywa oznaczona kolorem niebieskim dotyczy materiału B1a, natomiast szarym materiału B1b.

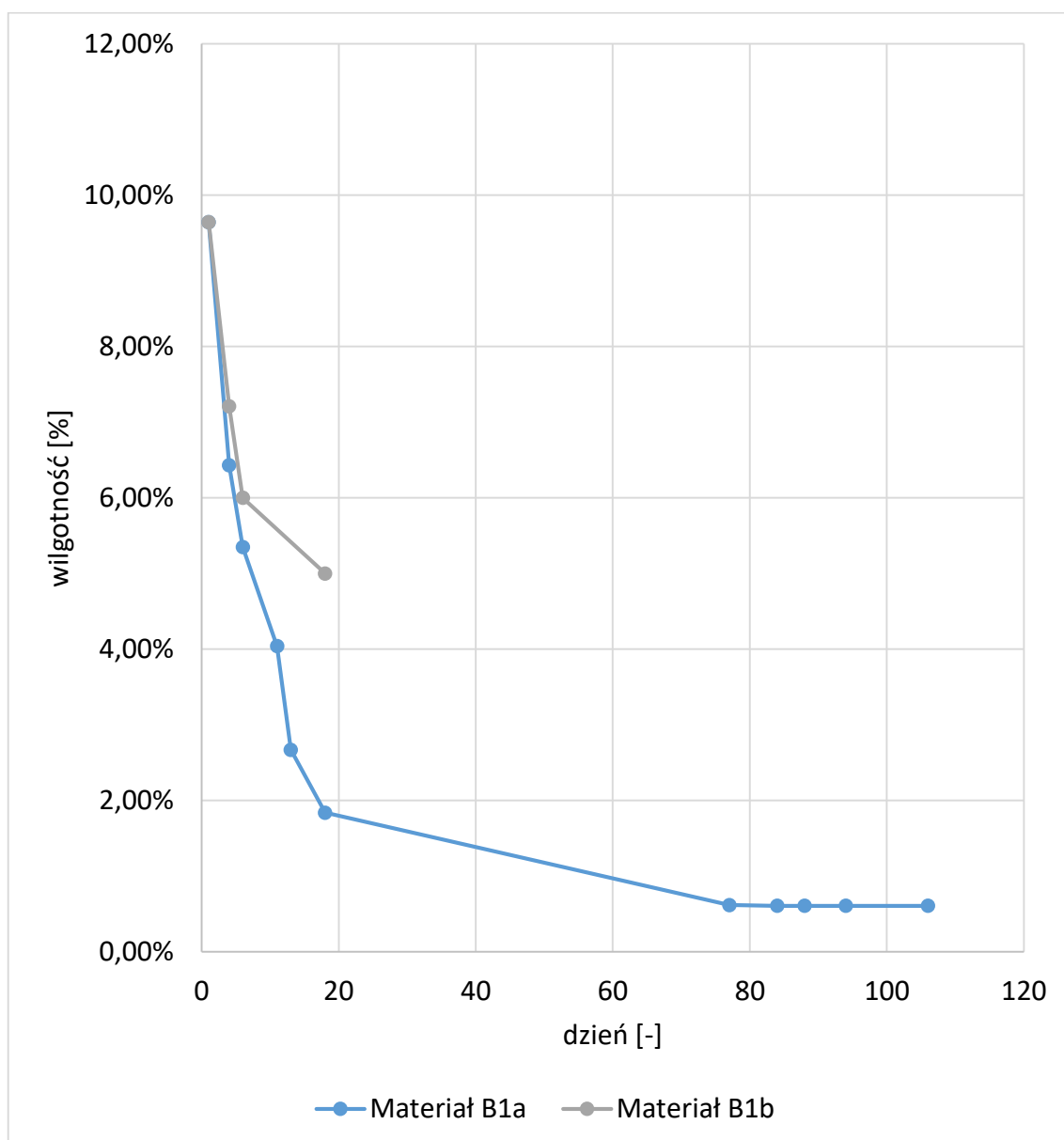
Ustalono, że materiał B1a zostanie wysuszony do najniższej zawartości wilgoci możliwej do osiągnięcia w warunkach otoczenia. Suszenie trwało 84 dni, w zakresie 84-106 dniu nie odnotowano dalszej zmiany zawartości wilgoci. Natomiast w przypadku materiału B1b z uwagi na wyniki prowadzonych badań kalcynacji fluidalnej materiału B2 o zawartości wilgoci 4,32%, które prowadzono w czasie suszenia materiału B1, założono, że

materiał powinien utracić około połowy zawartości wilgoci pierwotnej, co uzyskano po 18 dniach.

Zatem do dalszych badań procesu kalcynacji materiały miały następującą zawartość wilgoci:

- materiał B1a o wilgotności $\approx 0,6\%$,
- materiał B1b o wilgotności $\approx 5\%$.

Natomiast materiał B2 został zakwalifikowany do badań procesu kalcynacji w jego pierwotnej postaci: uziarnienie < 3 mm i wilgotność $\approx 4,32\%$



Rys. 42. Suszenie materiału B1 < 3 mm po rozdzieleniu na części (a i b) – wyniki oznaczania zawartości wilgoci

Dla obu próbek materiału B1 <3 mm po suszeniu wyznaczono stratę prażenia oraz gęstość materiału według metodyki opisanej w rozdziale 4.1.3. Dodatkowo zbadano rozkłady ziarnowe przy zastosowaniu metody sitowej– tab. 16 oraz ponownie wyznaczono parametry fluidyzacji.

Tab. 16. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, straty prażenia oraz gęstości nasypowej materiału B1 <3mm po suszeniu

	Uziarnienie	Zawartość wilgoci [%]	Strata prażenia [%]	Gęstość nasypowa [kg/m ³]
Materiał b1a	<3 mm	0,6	10,17	988,30
Materiał b1b		5	13,91	993,97

W tab. 17 przedstawiono wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji dla materiałów o różnych zawartościach wilgoci sporządzone dla temperatury otoczenia oraz temperatury kalcynacji: 650, 750 oraz 850°C.

Tab. 17. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji dla materiału B1a i B1b

Temperatura	[°C]	20	850	750	650
Materiał B1a <3 mm					
Ar [-]	[-]	0,0000184	0,0000449	0,00004305	0,00004045
Re _{mf} [-]	[-]	72895,41	3337,67	3969,52	5023,06
U _{mf} [m/s]	[m/s]	33,74	2,40	2,83	3,54
U _t [m/s]	[m/s]	0,41	0,26	0,27	0,29
U _{tr} [m/s]	[m/s]	7,43	0,63	0,75	0,92
U _{mb} [m/s]	[m/s]	5,37	0,80	0,92	1,08
Materiał B1b <3 mm					
Ar [-]	[-]	73314,11	3356,82	3992,30	5051,89
Re _{mf} [-]	[-]	33,88	2,41	2,85	3,56
U _{mf} [m/s]	[m/s]	0,41	0,26	0,27	0,29
U _t [m/s]	[m/s]	7,46	0,64	0,75	0,92
U _{tr} [m/s]	[m/s]	5,39	0,81	0,92	1,08
U _{mb} [m/s]	[m/s]	0,13	0,09	0,09	0,09

Badania eksperymentalne kalcynacji fluidalnej przeprowadzono na stanowisku opisanym w rozdziale 4.5.1 w temperaturach: 650, 750, 800 i 850°C przy zmiennym czasie procesu kalcynacji: 16, 13, 11,5 oraz 10 min.

5.4.2 Wyniki badań eksperymentalnych kalcynacji fluidalnej materiału typu B

Parametry procesu kalcynacji tj.: temperaturę, prędkość fluidyzacji wraz z obliczoną minimalną prędkością fluidyzacji U_{mf} , strumień materiału surowego (regulowany prędkością podajnika ślimakowego), czas kalcynacji oraz wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji zostały zamieszczone w tab. 18.

Początkowo badaniom kalcynacji poddano materiał B2 o wilgotności 4,32%. Podczas kalcynacji w temperaturze 850°C, dla wszystkich wartości czasu przebywania materiału w złożu uzyskano bardzo wysoki stopień kalcynacji blisko 100% (wyniki stopnia kalcynacji mieściły się w zakresie 99,31-99,64). Podczas kalcynacji w temperaturze 750°C stopień kalcynacji dla następujących czasów przebywania materiału w złożu: 16, 13 i 11,5 min wyniósł blisko 100% (wyniki stopnia kalcynacji mieściły się w zakresie 99,12-99,87%). Natomiast w przypadku najkrótszego, 10 minutowego czasu kalcynacji uzyskano stopień kalcynacji na poziomie 97,06%. W temperaturze 650°C dla czasów kalcynacji w zakresie 16 i 13 min stopień kalcynacji mieścił się w zakresie: 98,74-98,87%, natomiast dla krótszych czasów 11,5 i 10 min uzyskano niższy stopień kalcynacji w zakresie 96,51-96,60%.

Następnie badaniom kalcynacji poddano materiał B1a, który charakteryzował się najniższą zawartością wilgoci (0,6%). Uzyskane wyniki wskazują, że dla wszystkich analizowanych czasów kalcynacji oraz wszystkich analizowanych temperatur uzyskano wysoki stopień kalcynacji w zakresie 98,54-99,98%.

Analiza wyników procesu kalcynacji materiału B2, wskazuje, że najwyższy stopień kalcynacji uzyskano podczas kalcynacji materiału w temperaturze 850°C. Wynik stopnia kalcynacji zwiększał się w miarę wydłużania czasu pobytu materiału w złożu. Zdecydowano, że materiał B1b o najwyższej zawartości wilgoci zostanie poddany kalcynacji jedynie w temperaturze 850°C. Czas pobytu materiału w złożu ustalono na 16 min. Dla tych parametrów uzyskano bardzo wysoki stopień kalcynacji wynoszący 99,87%.

Ze względu na niewystarczającą moc grzałek zasilających reaktor (moc grzałek wynosiła 6 kW) podczas wprowadzania materiału wilgotnego (B2 o wilgotności \approx 4,32% oraz B1b o wilgotności \approx 5%) przy wyższych wartościach strumienia masy (1,9 oraz 2,4 g/s) obserwowane były znaczne spadki temperatury procesowej w komorze zasadniczej reaktora (nawet o ponad 100°C) ze względu na zwiększenie zapotrzebowania na ciepło do odparowania wody w granulacie. Zatem przy wyższych zawartościach wilgoci

zadowalające wyniki stopnia kalcynacji uzyskiwano przy zachowaniu strumienia masy na poziomie do 1,6 g/s.

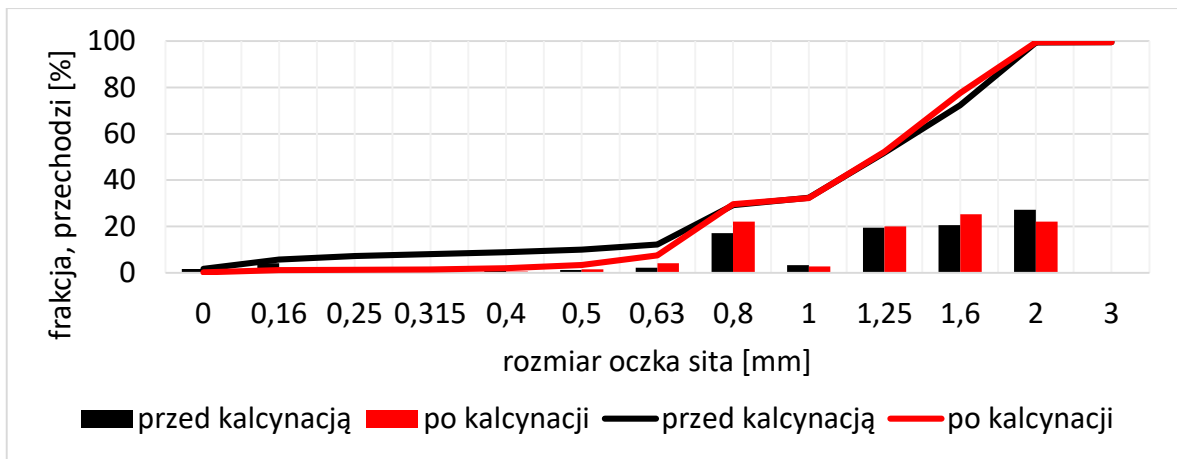
Porównanie prędkości fluidyzacji podczas procesu kalcynacji z obliczoną minimalną prędkością fluidyzacji U_{mf} wskazuje, że zastosowanie analizy sitowej do wyznaczenia średnicy zastępczej w obliczeniach parametrów fluidyzacji poprawiła w znaczący sposób dokładność obliczeń. Różnica między wartością obliczoną, a ustaloną podczas procesu kalcynacji w celu uzyskania stabilnej fluidyzacji jest niewielka i wynosi 0-0,05 m/s (0-20%).

Tab. 18. Parametry procesu kalcynacji, obserwacje oraz wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji

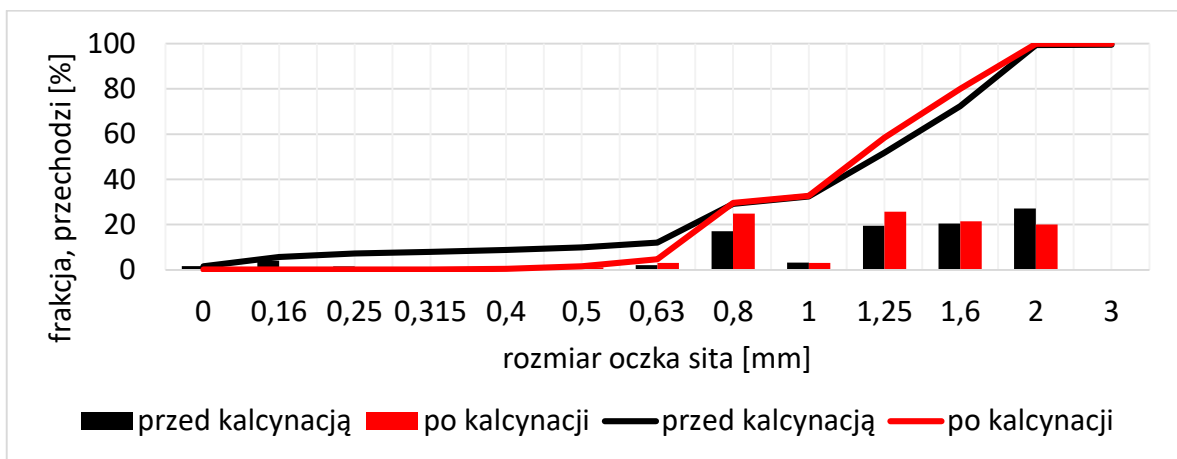
Materiał [-]/Wilgotność materiału surowego [%]	Temperatura kalcynacji [°C]	Minimalna prędkość fluidyzacji z obliczeń [m/s]	Prędkość fluidyzacji podczas kalcynacji [m/s]	Prędkość podajnika [obr./min]/strumień materiału [g/s]	Szacowany czas przebywania cząstki w złożu [min]	Uwagi	Strata prażenia [%]	Stopień kalcynacji [%]
B1a/ 0,6	800	0,27	0,27	1600/1,6	13	spadek temperatury w komorze o ponad 100°C	0,03	99,97
	850	0,26	0,24	1300/1,4	16	spadek temperatury w komorze o około 20-30°C	0,02	99,98
	750	0,27	0,26	1300/1,4	16		0,49	99,51
	650	0,29	0,27	1300/1,4	16		0,94	99,06
	850	0,26	0,27	2400/2,4	10	Spadek temperatury w komorze o około 130°C	1,46	98,54
B1b/ 5	850	0,26	0,28	1300/1,4	16	spadek temperatury w komorze o około 20-30°C	0,13	99,87
B2/ 4,32	850	0,25	0,30	2000/1,9	11,5	spadek temperatury w komorze o 160°C	0,69	99,31
			0,27	1600/1,6	13	spadek temperatury w komorze o ponad 100°C	0,46	99,54

Materiał [-]/Wilgotność materiału surowego [%]	Temperatura kalcynacji [°C]	Minimalna prędkość fluidyzacji z obliczeń [m/s]	Prędkość fluidyzacji podczas kalcynacji [m/s]	Prędkość podajnika [obr./min]/strumień materiału [g/s]	Szacowany czas przebywania cząstki w złożu [min]	Uwagi	Strata prażenia [%]	Stopień kalcynacji [%]	
	650		0,26	1300/1,4	16	spadek temperatury w komorze o około 20-30°C	0,36	99,64	
			0,28	0,28	2400/2,4	10	spadek temperatury o około 35°C	3,40	96,60
					2000/1,9	11,5	spadek temperatury o około 10°C	3,49	96,51
					1600/1,6	13	temperatura nie uległa zmianie	1,26	98,74
					1300/1,4	16	temperatura nie uległa zmianie	1,13	98,87
	750		0,26	0,28	2400/2,4	10	spadek temperatury o około 105°C	2,94	97,06
					2000/1,9	11,5	spadek temperatury o około 75°C	0,88	99,12
					1600/1,6	13	spadek temperatury o około 50°C	0,19	99,81
					1300/1,4	16	spadek temperatury o około 30°C	0,13	99,87

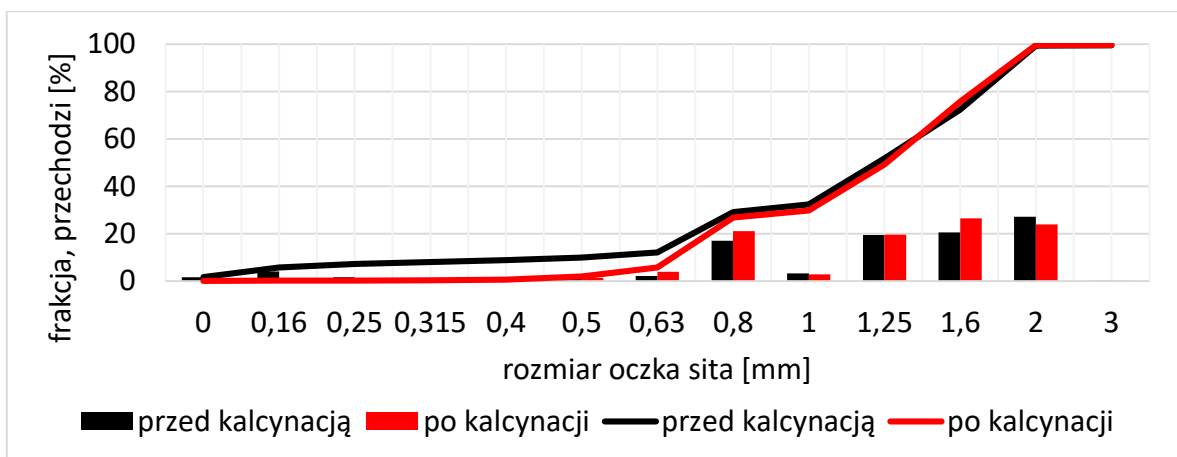
Ostatnim etapem badań było zbadanie i porównanie rozkładów ziarnowych skalcynowanego granulatu metodą sitową [97] – rys. 43-59 oraz przy użyciu analizatora AWK– rys. 60. Rozkłady ziarnowe kalcynatów zostały porównane z rozkładami surowego materiału przed procesem kalcynacji.



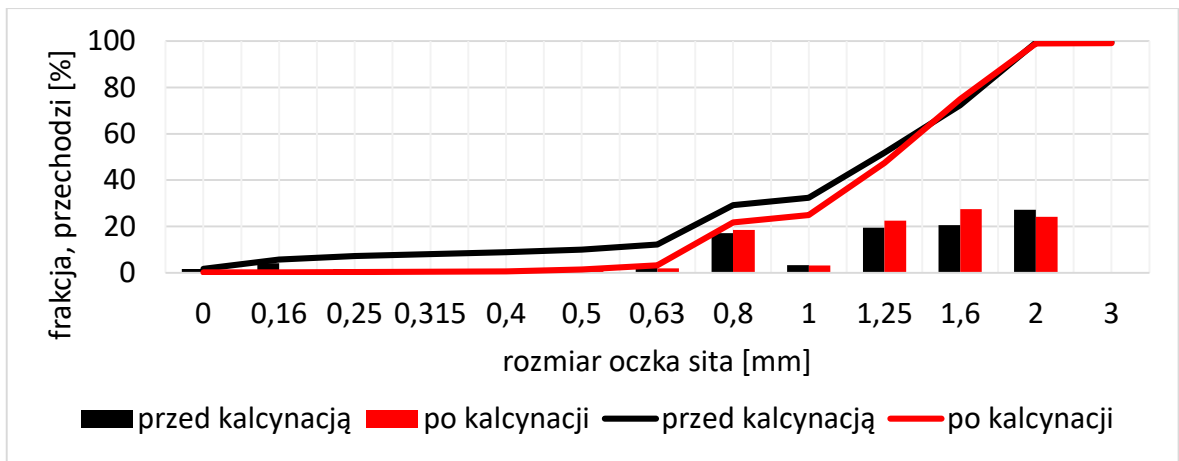
Rys. 43. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 800°C, czas kalcynacji 13 min, wilgotność początkowa ok. 0,6%



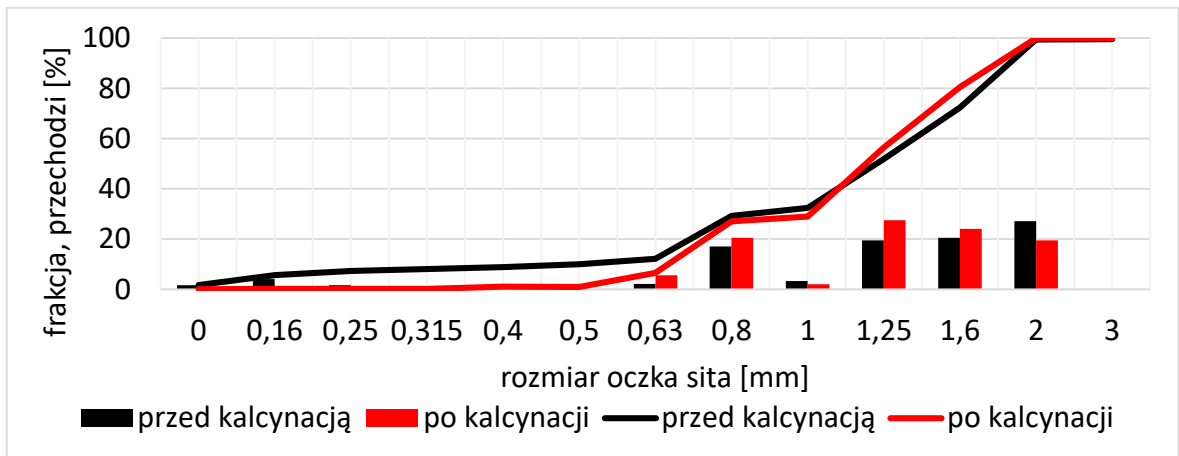
Rys. 44. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6%



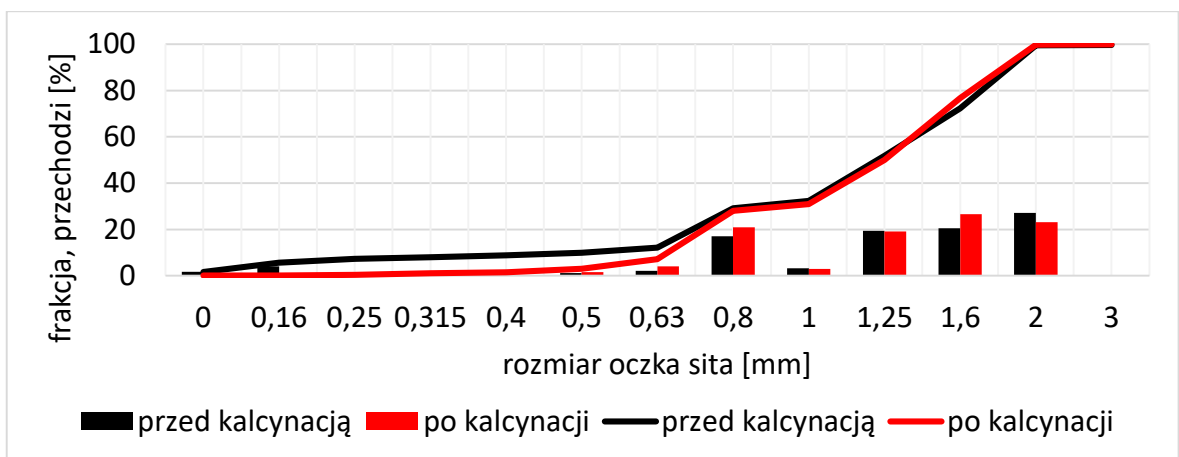
Rys. 45. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6%



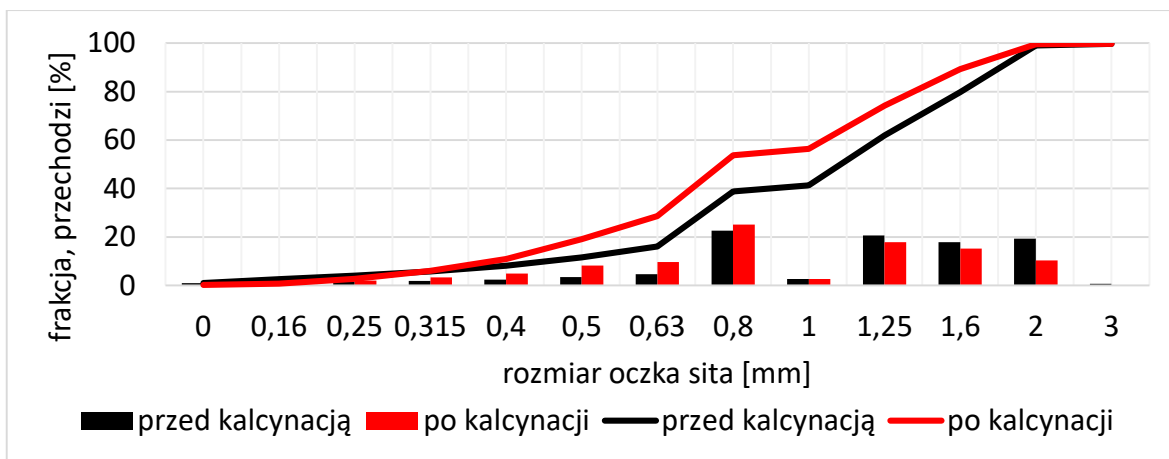
Rys. 46. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6%



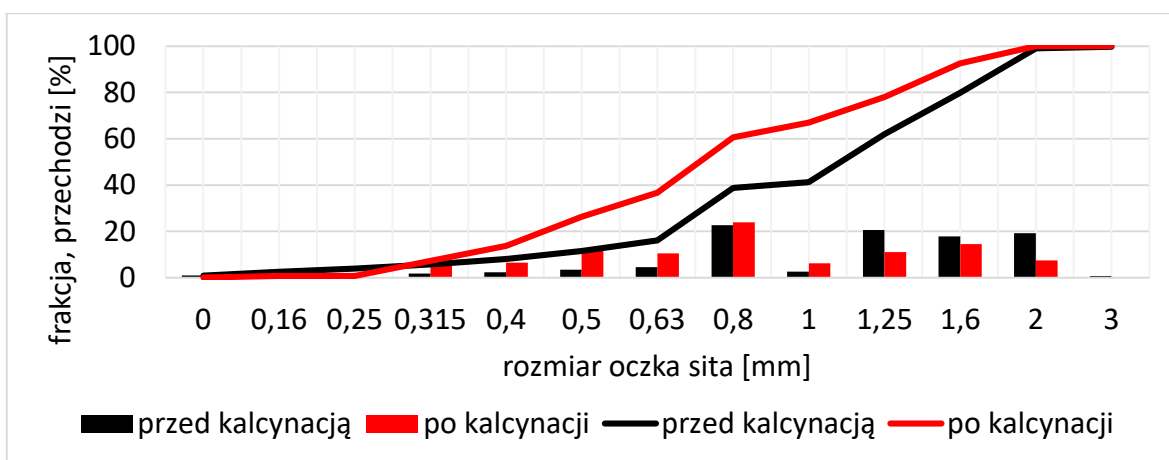
Rys. 47. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1b przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 5%



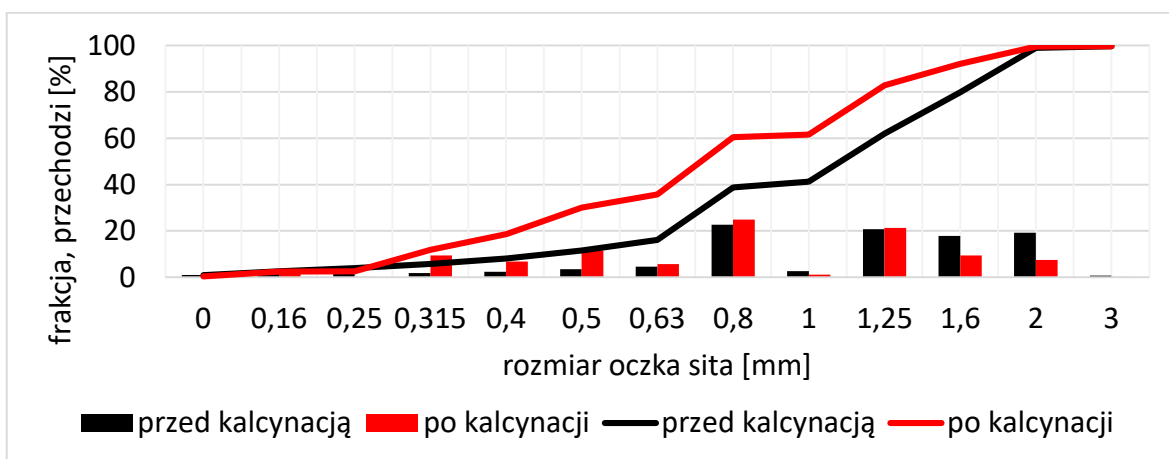
Rys. 48. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 10 min, wilgotność początkowa ok. 0,6%



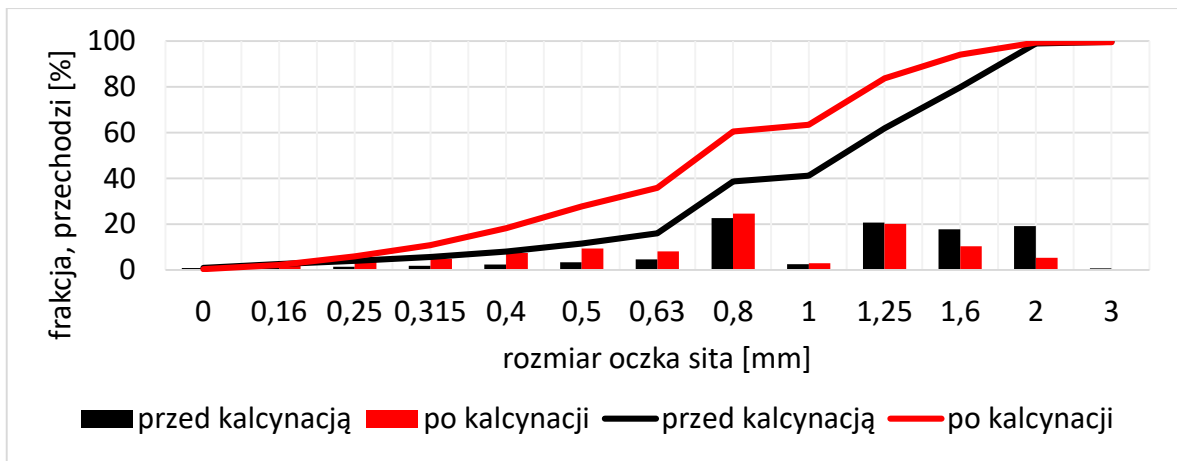
Rys. 49. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 16 min



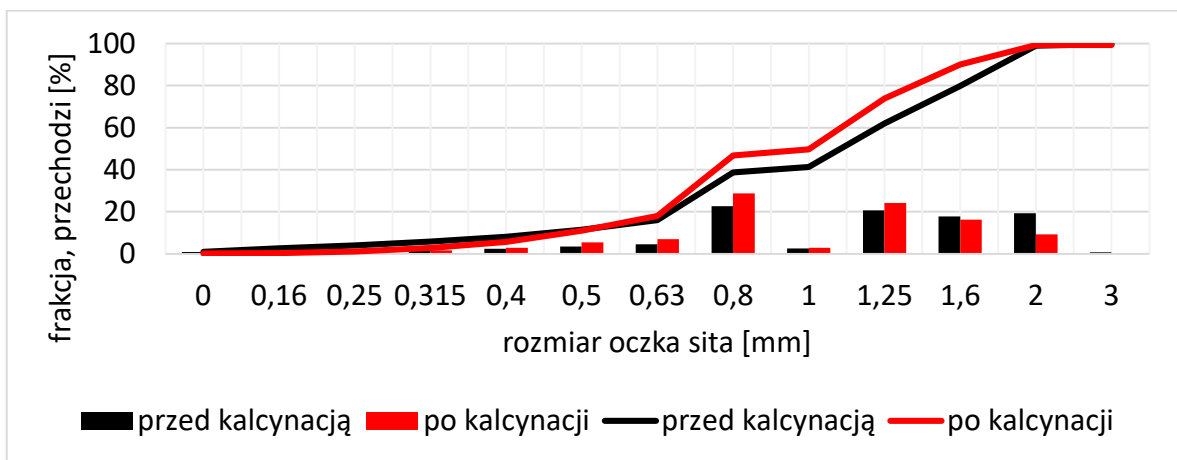
Rys. 50. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 13 min



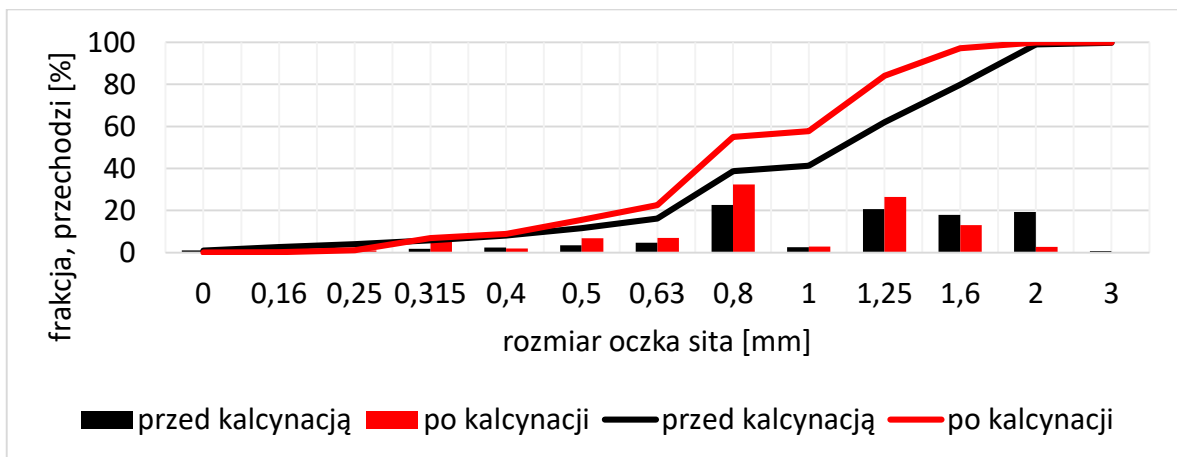
Rys. 51. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany sitowej materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 11,5 min



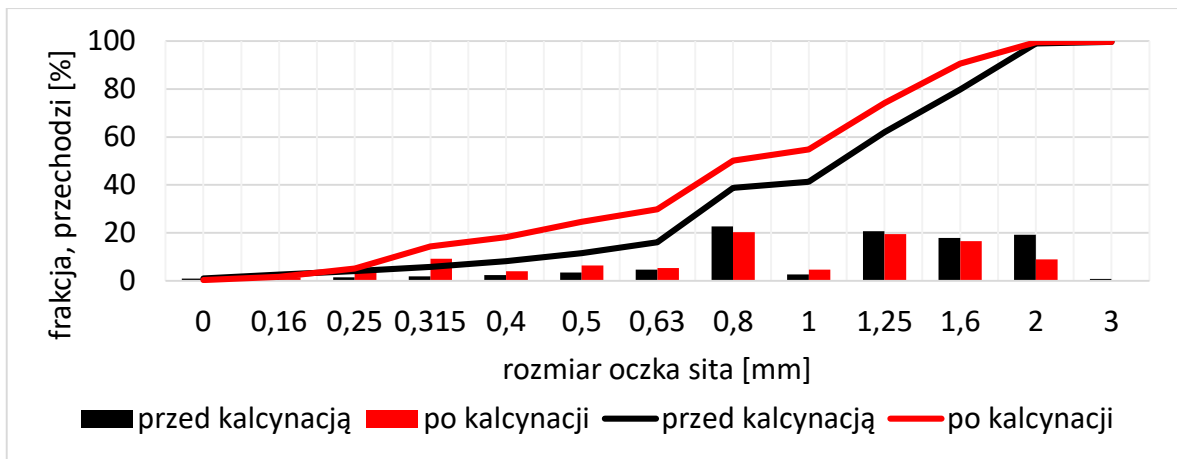
Rys. 52. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 10 min



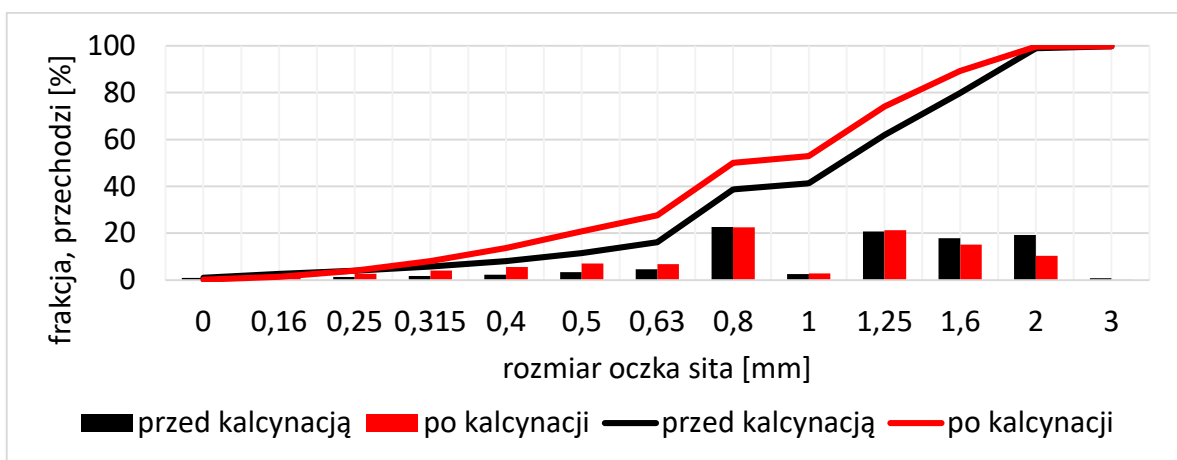
Rys. 53. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 16 min



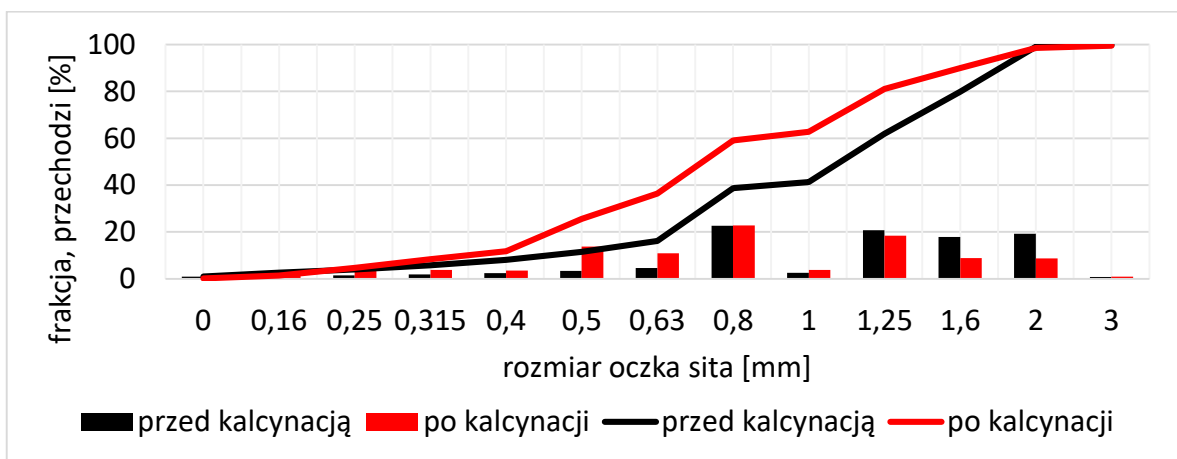
Rys. 54. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 13 min



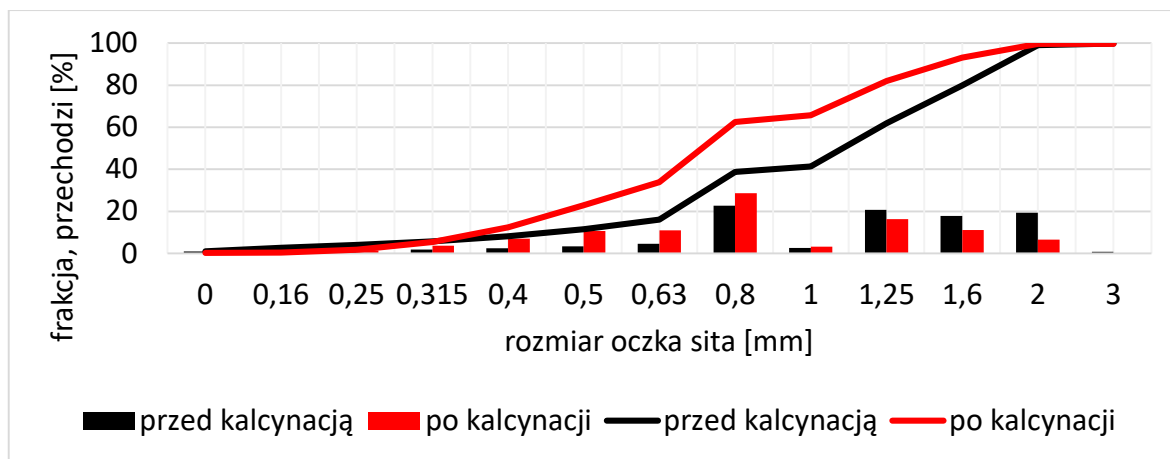
Rys. 55. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 11,5 min



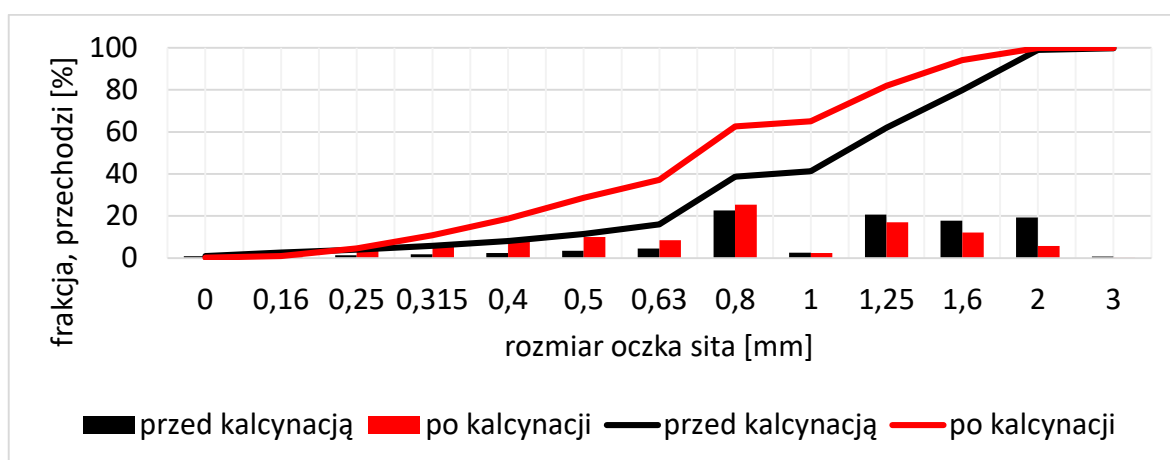
Rys. 56. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 10 min



Rys. 57. Pozostałość masy ita na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min



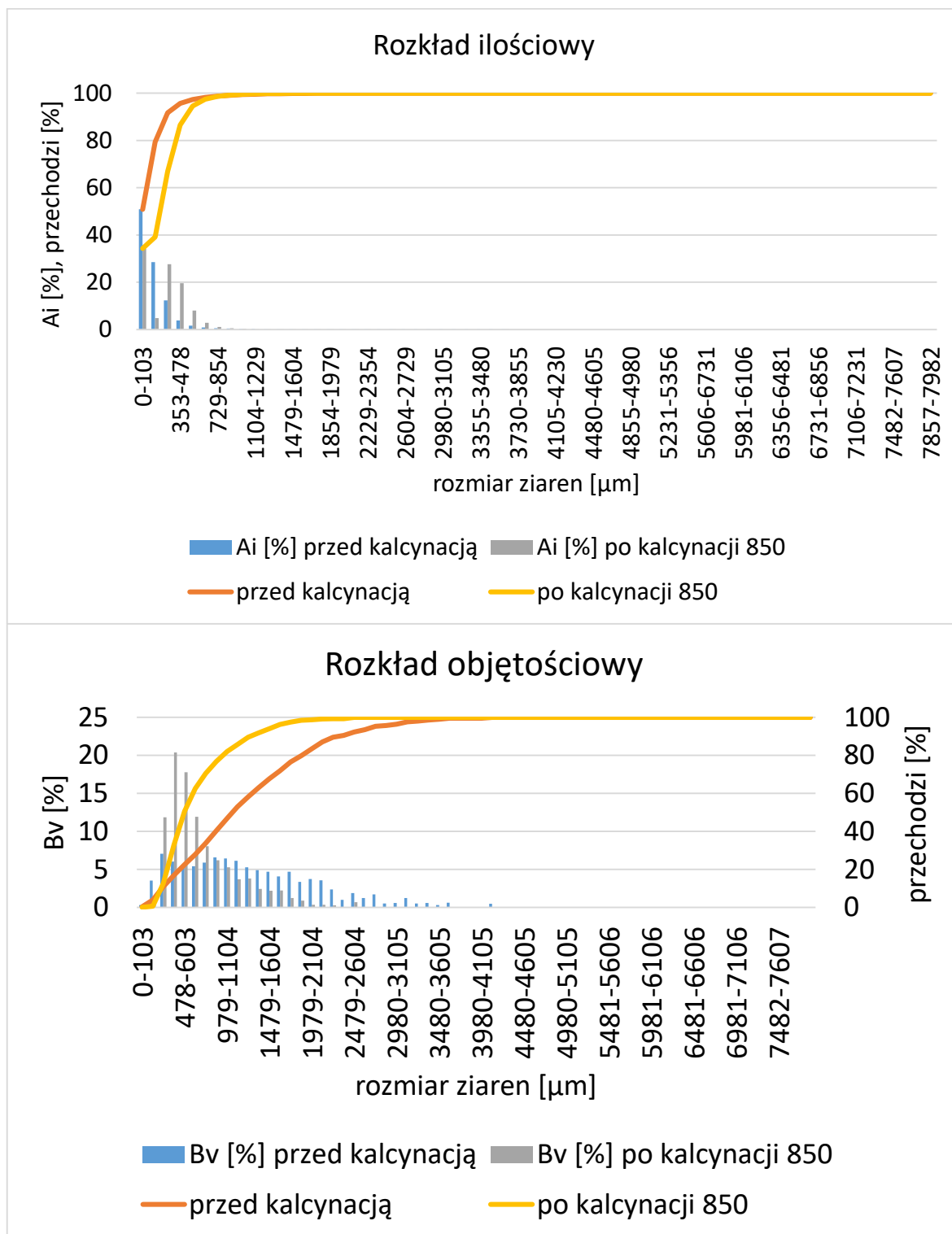
Rys. 58. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 13 min



Rys. 59. Pozostałość masy itu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 11,5 min

Podobnie jak podczas badań kalcynacji granulatów różnego typu opisanych w rozdziale 4, granulaty typu B badane w niniejszym rozdziale ulegały rozdrobnieniu w reaktorze podczas procesu kalcynacji z powodu ścierania i dezintegracji ziaren. Jednocześnie część najdrobniejszej frakcji ulegała wywiewaniu, co można zauważyć na rozkładach ziarnowych. Na wykresach uzyskanych na podstawie analizy sitowej (rys. 43- 59) widoczne jest w każdym przypadku badanego granulatu przesunięcie krzywej skumulowanej w kierunku mniejszych ziaren. Oznacza to wzrost udziału ziaren drobniejszych w zakresie 0,25-0,8 mm. Potwierdza to wzrost udziału drobnych ziaren w produkcie końcowym kalcynacji. Jednocześnie widoczny jest znaczny ubytek najdrobniejszej frakcji ziaren po procesie kalcynacji (w zakresie <0,25 mm) na skutek unosu najdrobniejszych tzw. subdrobnych ziaren wraz z gazami wylotowymi z reaktora.

Podobne wnioski można sformułować, podczas analizy wyników rozkładów uzyskanych przy użyciu aparatury AWK. Przykładowy rozkład ilościowy i objętościowy materiału B2 przed i po procesie kalcynacji został zamieszczony na rys. 60. W przypadku pozostałych eksperymentów wyniki były bardzo podobne.



Rys. 60. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 13 min

Tak jak w przypadku wyników analizy sitowej, na rozkładzie ilościowym widoczny jest ubytek najdrobniejszej frakcji ziaren po procesie kalcynacji (w zakresie średnic $<103\ \mu\text{m}$ o ok. 17%) na skutek unosu najdrobniejszych wraz z gazami wylotowymi z reaktora. Natomiast na rozkładzie objętościowym widoczne jest przesunięcie krzywej skumulowanej po kalcynacji w kierunku mniejszych ziaren, czyli wzrost udziału ziaren drobniejszych, w zakresie $228\text{-}854\ \mu\text{m}$ co oznacza, że ziarna te uległy rozdrobieniu.

6 BADANIA EKSPERYMENTALNE KALCYNACJI FLUIDALNEJ W REAKTORZE ZASILANYM PALIWEM WĘGLOWYM

Cechą charakterystyczną badanej w pracy technologii kalcynacji fluidalnej jest możliwość ciągłej pracy reaktora tj. ciągłe zasilanie i odbiór produktu pozwalający na przeróbkę dużej ilości surowca w krótkim czasie, wskazująca na perspektywę jej wykorzystania w procesie kalcynacji granulatów ilastych na skalę przemysłową. Stanowisko eksperymentalne przedstawione w rozdziale 4.5.1 było zasilane z dwóch źródeł: grzałkami elektrycznymi oraz nagrzanym do temperatury 850°C powietrzem z nagrzewnicy. Wybór źródła energii należy do najważniejszych czynników wpływających na efektywność energetyczną procesu wytwarzania, a także właściwości produktu końcowego. W ostatniej części pracy podjęto się analizy możliwości termicznej przeróbki granulatów ilastych w reaktorze fluidalnym zasilanym paliwem węglowym.

Produktem ubocznym wydobycia węgla są liczne odmiany osadów niewęglowych, z których część z uwagi na przydatność użyteczną jest nazywana kopalinami użytecznymi. Ich znaczną część stanowią surowce ilaste. Ze względu na często ścisłe powiązania przemysłu surowców ilastych oraz przemysłu wydobywczego węgla, w badaniach kalcynacji granulatów materiałów ilastych opisanych w niniejszym rozdziale zastosowano paliwo węglowe. Dodatkową motywacją były ustalenia dokonane w rozdziale 4, na podstawie których stwierdzono, iż podczas kalcynacji fluidalnej następuje całkowite wypalenie zanieczyszczeń węglowo-organicznych, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie ich do wspomagania energetycznego procesu kalcynacji. Zaletą tych paliw jest fakt, iż procesy spalania węgla w złożu fluidalnym zostały szeroko poznane w aspekcie zastosowania tej technologii w kotłach energetycznych (kotły fluidalne).

W procesie kalcynacji surowców ilastych właściwości fizykochemiczne paliwa są bardzo ważne. Wybór paliwa bowiem determinuje jakość produktu końcowego. Nie bez znaczenia są również zagadnienia: transportu/dostawy paliwa do zakładu, a także sposób jego przygotowania (m.in. suszenie, mielenie i/lub przechowywanie), które mogą być czasem równie skomplikowane jak sam proces kalcynacji.

W przemyśle farb i papieru preferuje się stosowanie oleju napędowego i oleju opałowego, ponieważ najważniejszym wymogiem procesu jest biel produktu

kalcynowanego. Zastosowanie innych paliw może powodować zmiany koloru lub pozostawić barwne wtrącenia w produkcie końcowym.

Barwa produktu kalcynowanego nie jest, aż tak istotna w przemyśle budowlanym, gdzie kalcynowane materiały ilaste są wykorzystywane jedynie do poprawy właściwości fizycznych, chemicznych i trwałości betonu [50-53]. Przykładowo kalcynowany kaolinit – metakaolinit powszechnie wykorzystuje się jako uzupełniający materiał cementowy (Supplementary Cementitious Materials – SCMs) oraz w produkcji cementu [54-63]. Z tego powodu procesie kalcynacji surowców ilastych dla przemysłu budowlanego może zostać wykorzystany węgiel lub koks naftowy. Znane są również przypadki wykorzystania biomasy i innych paliw odpadowych [103].

Zatem w procesie kalcynacji surowców ilastych niezwykle ważna jest analiza składu paliw, a szczególnie obecności zanieczyszczeń w stosowanych paliwach. Zanieczyszczenia takie jak siarczany, chlorki itp. mogą uczestniczyć w hydratacji z cementami i wpływać na trwałość betonu.

W pracy [104] badano dwustopniową technologię kalcynacji w złożu fluidalnym do produkcji klinkieru. Mączkę cementową z popiołem węglowym poddawano kalcynacji wstępnej, gdzie następowała granulacja surowca oraz rozkład CaCO_3 i C_2S (w pracy zastosowano nomenklaturę chemii cementu, gdzie C-CaO, S-SiO₂, A=Al₂O₃). Wykazano, że popiół węgla w procesie kalcynacji wstępnej mączki cementowej wpłynął na tworzenie się minerałów i granulację produktów pośrednich i ostatecznie wpłynął na jakość klinkieru. Zawartość SO₃ w popiele przyczynia się do powstawania C₂S oraz wpływa na granulację materiału po kalcynacji wstępnej. Udział masowy ziaren powyżej 1 mm w produkcie pośrednim nieznacznie rósł wraz ze wzrostem zawartości popiołu węglowego. Popiół węglowy o niskim stosunku SiO₂/Al₂O₃ przyczynia się do powstawania gelenitu C₂AS. A temperatury topnienia popiołu węglowego nie są bezpośrednio związane z granulacją mączki surowcowej. Następnie produkt pośredni poddawano kalcynacji końcowej w celu produkcji klinkieru. Stwierdzono, że fluidyzacja produktów pośrednich jest stabilna gdy zawartość popiołu węglowego waha się w granicach 10%.

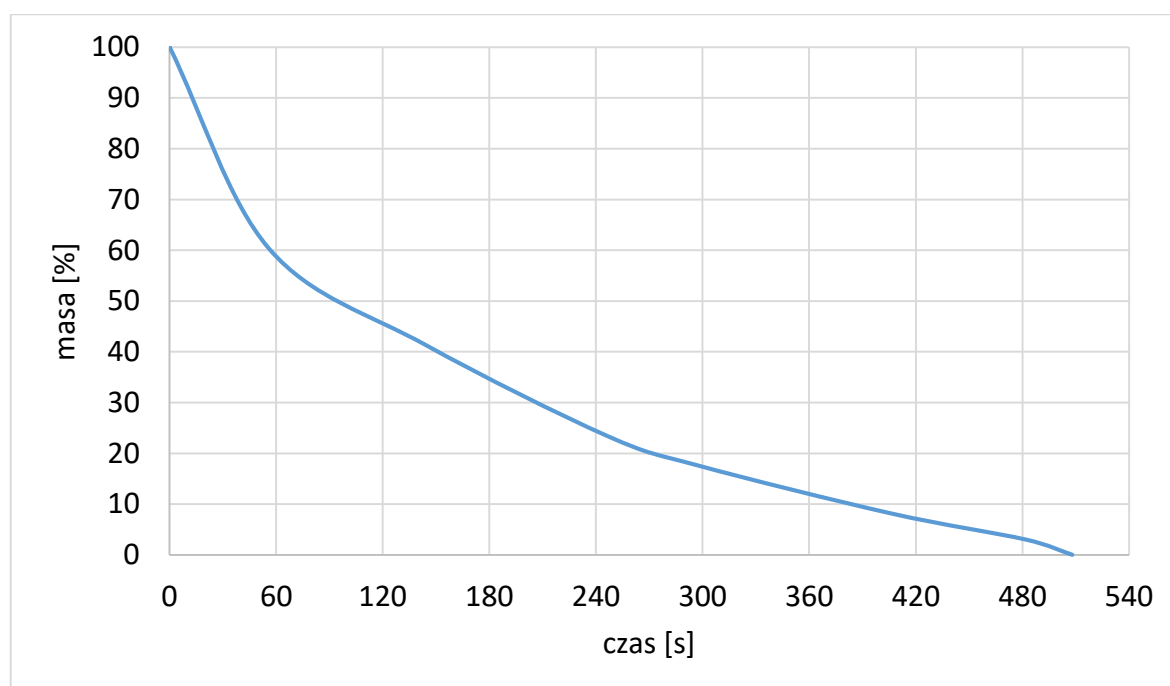
Spalanie węgla to sam w sobie złożony proces, obejmujący wiele procesów fizykochemicznych m.in.: wymianę ciepła i masy oraz kinetykę reakcji chemicznych [105].

Sam proces spalania ziarna węgla jest wieloetapowy. Kiedy ziarna węgla są wprowadzane do komory spalania o wysokiej temperaturze, początkowo następuje

nagrzewanie ziarna i odparowanie wilgoci. Drugim etapem spalania jest zapłon i spalanie części lotnych. Po spaleniu części lotnych rozpoczyna się spalanie karbonizatu. Etapy spalania pojedynczego ziarna węgla w strudze materiału inertnego przedstawia rys. 61 [106]. Kolejny rys. 62 obrazuje przykładowy przebieg ubytku masy ziarna węgla kamiennego podczas spalania jego w temperaturze 850°C i strumieniu materiału inertnego. Zgodnie z krzywą przedstawioną na wykresie pierwsze fazy spalania węgla tj. nagrzewanie ziarna, odparowanie wilgoci oraz zapłon i spalanie części lotnych zachodzą w czasie ok. 60 s, gdzie odnotowywany jest największy ubytek masy. Znacznie dłużej trwa etap spalania karbonizatu – 448 s.



Rys. 61. Etapy spalania pojedynczego ziarna węgla w dwufazowym przepływie materiału inertnego modelującego warunki warstwy fluidalnej [106]



Rys. 62. Ubytek masy ziarna węgla kamiennego podczas spalania w dwufazowym przepływie materiału inertnego [107]

W zależności od systemu zasilania węglem, pierwotnej zawartości części lotnych w węglu i szybkości odgazowania, spalanie części lotnych może nastąpić nad złożem lub w jego wnętrzu.

Lokalizacja i szybkość uwalniania i spalania części lotnych wpływa na emisję zanieczyszczeń ze spalania paliw. Substancje lotne mogą wytwarzać do 50% całkowitego ciepła uwalnianego z paliwa podczas procesu spalania w komorze spalania. Jeżeli spalanie części lotnych odbywa się w górnej strefie warstwy fluidalnej, to prowadzi do nadmiernej temperatury w tej strefie, a w konsekwencji do wzrostu poziomu zanieczyszczeń NO_x i SO_2 .

W pracy [108] badano zjawiska uwalniania i zapłonu części lotnych oraz zapłonu i spalania karbonizatu cząsteczek węgla brunatnego, kamiennego i antracytu o średnicach 4-9 mm w dwuwymiarowym złożu fluidalnym. Wykazano, że cząsteczki węgla mają tendencję do unoszenia się na powierzchni złoża podczas uwalniania i spalania części lotnych. Przy stężeniu tlenu 21% temperatura złoża wymagana do zapłonu części lotnych wynosiła około 680°C . Stwierdzono, że temperatura zapłonu karbonizatu cząstek węgla brunatnego wynosiła 220°C , podczas gdy dla cząstek antracytu temperatura złoża powinna wynosić co najmniej 600°C . Średnie szybkości ogrzewania cząstek węgla wahają się od około 12°C/s dla ziaren 9 mm i 120°C/s dla ziaren $d=4$ mm w temperaturze złoża 650°C oraz od 20°C/s ($d=9$ mm) do 200°C/s ($d=4$ mm) w temperaturze 850°C .

Dla paliwa stałego zawierającego części lotne (np. węgla kamiennego) są charakterystyczne dwa procesy i dwie temperatury samozapłonu: samozapłon i temperatura samozapłonu części lotnych oraz samozapłon i temperatura samozapłonu karbonizatu. Ogrzewanie mieszanki palnej od temperatury początkowej ziarna do temperatury jego samozapłonu przebiega w określonym czasie. Czas ten nazywa się czasem indukcji, czasem zwłoki lub czasem opóźnienia zapłonu [109].

Jak stwierdzono w [108] czasy opóźnienia zapłonu części lotnych (1-20 s) i zapłonu karbonizatu (5-200 s) zmniejszają się przy wyższych temperaturach złoża. Typowe wartości czasu wygaśnięcia płomienia (czasy wypalania części lotnych) wynoszą 15 s dla cząstki węgla o średnicy $d=4,7$ mm i 40 s dla cząstki węgla o średnicy $d=8,6$ mm. Wyniki badań eksperymentalnych pozwoliły na sformułowanie zależności opisującej wpływ średnicy węgla na czas wygaszenia płomienia, który można opisać zależnością $d^{1,7}$, gdzie d to średnica węgla.

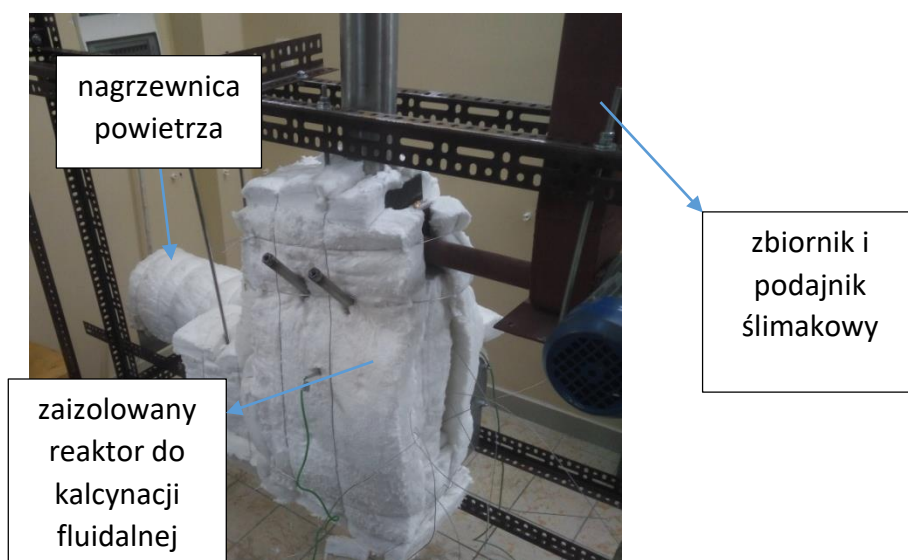
6.1 METODYKA BADAŃ

Podczas opisywanych badań eksperymentalnych kalcynacji granulatu wzbogaconego B2 (charakterystyka materiału została przedstawiona w rozdziale 5.1) w reaktorze zasilanym paliwem podjęto się analizy wpływu: rodzaju węgla, jego uziarnienia oraz jego udziału masowego w surowym granulacie na proces kalcynacji i uzyskany produkt końcowy procesu.

Podczas badań wykorzystano dwa rodzaje paliwa węglowego: węgiel kamienny typ 31.2 (płomienny) oraz antracyt. Antracyt wybrano ze względu na niską zawartością części lotnych (średnio 2-12%) oraz niską zawartość substancji mineralnej zwykle wynoszącej 2- 8%. Niska zawartość popiołu uzyskana po spaleniu antracytu zapewnia czystość produktu końcowego kalcynacji. Węgiel kamienny typ 31.2 wybrany został jako przykład typowego węgla energetycznego. Został wybrany ze względu na jego powszechną dostępność na rynku oraz zastosowanie podczas spalania w kotłach fluidalnych.

Jak wspomniano wcześniej optymalny zakres temperatur kalcynacji kaolinitu mieści się w zakresie 650-850°C. Dlatego temperatura początkowa w komorze reaktora podczas badań kalcynacji wynosiła 850°C. Według danych literaturowych [108] jest temperaturą wystarczającą do zapłonu wybranych paliw węglowych o ustalonym w badaniach uziarnieniu.

Badania eksperymentalne kalcynacji zostały przeprowadzone na stanowisku opisanym wcześniej w rozdziale 4.5.1. Konstrukcja stanowiska laboratoryjnego pozwalała na wprowadzanie paliwa równocześnie z materiałem ilastym poprzez podajnik znajdujący się w górnej strefie reaktora zasadniczego – rys. 63. Ze względu na wcześniejsze badania kalcynacji fluidalnej (opisane w rozdziałach 4 i 5) czas kalcynacji fluidalnej ustalono na 10 min.



Rys. 63. Widok na zaizolowane stanowisko eksperymentalne kalcynacji fluidalnej

Początkowo przygotowano mieszankę homogeniczną surowego granulatu ilastego oraz paliwa. Rys. 64-66 przedstawiają przygotowane mieszanki paliw i surowego granulatu ilastego.

W celu uzyskania zadanej temperatury pomiędzy poszczególnymi eksperymentami reaktor zasilany był z dwóch źródeł: grzałkami elektrycznymi oraz nagrzanym do temperatury 850°C powietrzem z nagrzewnicy. W tym czasie do reaktora podawany był skalcyonowany wcześniej granulatu. Po uzyskaniu stabilnej fluidyzacji i temperatury właściwej do procesu materiał skalcyonowany w zbiorniku podajnika zastępowany był właściwą mieszanką paliwa i surowego granulatu.



materiał/ antracyt 1 do 3 mm

materiał/antracyt 1 0,75-1,6 mm

materiał/antracyt 1 do 0,75 mm

Rys. 64. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i antracytu 1 o wybranym uziarnieniu



materiał/węgiel kamienny typ 31.2 0,75-2 mm materiał/ węgiel kamienny typ 31.2 0,75-1,6 mm

Rys. 65. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i węgla kamiennego typu 31.2 o wybranym uziarnieniu



materiał/antracyt 2 1-1,6 mm

materiał/antracyt <1 mm

Rys. 66. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i antracytu 2 o wybranym uziarnieniu

W momencie, gdy mieszanka wypełniła komorę zasadniczą reaktora następowo wyłączenie grzałek w komorze zasadniczej, a następnie nagrzewnicy powietrza.

W celu wyznaczenia wymaganej do procesu kalcynacji ilości paliwa wykonano wcześniej analizę techniczną i elementarną węgla. Następnie przeprowadzono obliczenia zapotrzebowania na ciepło do procesu kalcynacji w reaktorze a na jego podstawie obliczono minimalne zapotrzebowania na paliwo w badanym procesie.

Po zakończeniu badania procesu kalcynacji wykonano badania weryfikujące proces kalcynacji, w ramach których oznaczono stratę prażenia i stopień kalcynacji, a także porównano rozkłady ziarnowe granulatu surowego i skalcynowanego.

6.1.1 Charakterystyka wybranego materiału ilastego

Materiał badawczy wykorzystany w tej części pracy stanowił granulát wzbogacony B2 przedstawiony w rozdziale 5.1. Został on wybrany do badań z uwagi na największe zainteresowanie tym typem surowca przez potencjalnych odbiorców kalcynatów. Obliczenia parametrów fluidyzacji materiału B2 zostały przedstawione w tab. 12 w rozdziale 5.2.

6.1.2 Charakterystyka wybranych paliw węglowych

Analizę paliwa wykonano zgodnie z polskimi normami dla paliw stałych, opisanymi w rozdziale 4.1.3. Dodatkowo ciepło spalania paliwa zostało wyznaczone za pomocą półautomatycznego kalorymetru LECO AC600 – rys.67. Uzyskane wyniki analizy zostały przedstawione w tab. 19.



Rys. 67. Półautomatyczny kalorymetr LECO AC600

Tab. 19. Wyniki analizy technicznej paliw

Analiza techniczna	Antracyt 1	Węgiel kamienny typ 31.2 (płomienny)	Antracyt 2
Zawartość wilgoci [%]	2,97	8,12	4,8
Zawartość części lotnych [%]	9,43	30,30	10,07
Zawartość stałej części palnej [%]	77,38	47,20	82,68
Zawartość popiołu [%]	10,22	14,38	2,45
Ciepło spalania [MJ/kg]	29,28	26,10	31,54

Wartość opałowa [MJ/kg]	28,27	25,00	31,12
-------------------------	-------	-------	-------

Porównując otrzymane wyniki analizy technicznej antracytów z danymi literaturowymi [108], gdzie typowy skład antracytów wynosi 86–98% stałej części palnej, 2–12% substancji lotnych, 3–6% zawartości wilgoci, a ich wartość opałowa wynosi 34,89 KJ/kg, można zauważyć, że wybrany do badań antracyt charakteryzował się wyraźnie niższą zawartością stałej części palnej, która mieściła się w zakresie dotyczącym węgla kamiennych. Według danych [110] węgle kamienne zawierają 69-86% stałej części palnej, 2-15% zawartości wilgoci i 15-45% substancji lotnych. Ich wartość opałowa mieści się w zakresie od 24,423 do 32,564 KJ/kg. Wyniki analizy technicznej wybranego energetycznego węgla kamiennego były bardzo zbliżone do wartości typowych dla węgla kamiennego tego typu.

Analizy elementarne obu paliw zostały przeprowadzone na analizatorze elementarnym CHNSO serii FlashSmart, producent: Thermo Scientific – rys. 68. Wyniki analizy elementarnej paliw zestawiono w tab. 20.



Rys. 68. Analizator elementarny CHNSO serii FlashSmart

Tab. 20. Wyniki analizy elementarnej paliw

Paliwo	Azot, N [%]	Węgiel, C [%]	Wodór, H [%]	Siarka, S [%]
Antracyt 1	0,86	62,45	4,31	0,85
Węgiel kamienny typ 31.2 (płomienny)	0,87	55,81	4,45	1,44
Antracyt 2	0,44	76,45	1,40	0,33

Należy podkreślić, że oba antracyty charakteryzowały się niską zawartością siarki i azotu. Analiza elementarna wykazała, że każdego z tych pierwiastków było poniżej 1%.

6.1.3 Obliczenia bilansu cieplnego dla procesu kalcynacji

Szczegółowy opis stanowiska eksperymentalnego został przedstawiony w rozdziale 4.5.1.

Przyjęto następujące założenia do obliczeń bilansu cieplnego dla procesu kalcynacji:

- temperatura procesu kalcynacji, 850°C,
- gabaryty komory zasadniczej reaktora zamieszczono w tab. 21.,

Tab. 21. Wymiary komory zasadniczej reaktora

Oznaczenie	Wymiar	Jednostka	Wartość
h	wysokość	[m]	0,1580
b	szerokość	[m]	0,1600
a	głębokość	[m]	0,0830
V	objętość	[m ³]	0,0021

- zawartość wilgoci w materiale B2 - 4,32%,
- prędkość fluidyzacji $U_{mf}=0,25$ m/s,
- strumień masy materiału ilastego, 0,0014 kg/s.

1. Obliczenie zapotrzebowania na ciepło na ogrzanie powietrza

Dane:

S – pole przekroju, m² (S = 0,0133 m²),

U – prędkość fluidyzacji, m/s (U = 0,25 m/s),

ρ - średnia gęstość powietrza, kg/m³ ($\rho = 0,7605$ kg/m³),

ΔT – różnica temperatur, deg ($\Delta T = 830$ °C),

c_w – średnie ciepło właściwe powietrza ($c_w = 1,0845$ [kJ/kg*deg]),

zapotrzebowanie na powietrze P:

$$P = S * U * 3600 \left[\frac{m^3}{h} \right] = 11,95 \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (23)$$

strumień masy powietrza \dot{m}_p :

$$\dot{m}_p = \rho * P \left[\frac{kg}{s} \right] = 0,003 \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (24)$$

zapotrzebowanie na ciepło na ogrzanie powietrza do procesu fluidyzacji \dot{Q}_p :

$$\dot{Q}_p = c_w \dot{m} \Delta T = 2,27 [kW] \quad (25)$$

2. Obliczenie zapotrzebowania na ciepło dla materiału ilastego do temperatury 850°C

X_0 – wilgoć początkowa materiału, % ($X_0 = 4,32\%$),

X_k – wilgoć końcowa materiału, % ($X_k = 0\%$)

\dot{m} – strumień masy materiału, kg/s, ($\dot{m} = 0,0014$ kg/s),

strumień masy wilgoci w materiale \dot{m}_w :

$$\dot{m}_w = \left(\dot{m} \left(1 - \frac{1 - X_0}{1 - X_k} \right) \right) \left[\frac{kg}{s} \right] = 0,00006 \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (26)$$

c_w – średnie ciepło właściwe wody, kJ/kg*deg, ($c_w = 4,19$ kJ/kg*deg)

ΔT_p – różnica temperatur wilgoci, deg ($\Delta T_p = 80$ °C)

zapotrzebowanie na ciepło na podgrzanie wilgoci z materiału \dot{Q}_w :

$$\dot{Q}_w = c_w \dot{m} \Delta T_w = 0,02 [kW] \quad (27)$$

r – ciepło parowania wody w 100°C, kJ/kg ($r = 2257$ kJ/kg)

zapotrzebowanie na ciepło na odparowanie wilgoci materiału \dot{Q}_x :

$$\dot{Q}_x = \dot{m}_w * r [kW] = 0,14 [kW] \quad (28)$$

ΔT_m – różnica temperatur materiału ilastego, deg ($\Delta T_m = 830$ °C)

c_w – średnie ciepło właściwe materiału ilastego, kJ/kg*deg ($c_w = 0,83$ kJ/kg*deg)

zapotrzebowanie na ciepło do ogrzania materiału ilastego \dot{Q}_m :

$$\dot{Q}_m = c_w \dot{m} \Delta T_m = 1,36 [kW] \quad (29)$$

ΔT_{pw} – różnica temperatur pary wodnej, deg ($\Delta T_{pw} = 750$ °C)

c_{wpw} – średnie ciepło właściwe pary wodnej, [kJ/kg*deg] ($c_{wpw} = 1,965$ kJ/kg*deg)

\dot{m}_{pw} – strumień pary wodnej, kg/s ($\dot{m}_{pw} = \dot{m}_w = 0,00006$ kg/s)

zapotrzebowanie na ciepło do ogrzania pary wodnej z wilgoci materiału \dot{Q}_{pw} :

$$\dot{Q}_{pw} = c_{wpw} \dot{m}_{pw} \Delta T_{pw} = 0,09 [kW] \quad (30)$$

całkowite zapotrzebowanie na ciepło dla materiału ilastego \dot{Q}_{cm} :

$$\dot{Q}_{cm} = \dot{Q}_w + \dot{Q}_x + \dot{Q}_m + \dot{Q}_{pw} = 1,61 [kW] \quad (31)$$

3. Obliczenie zapotrzebowania na ciepło dla procesu kalcynacji

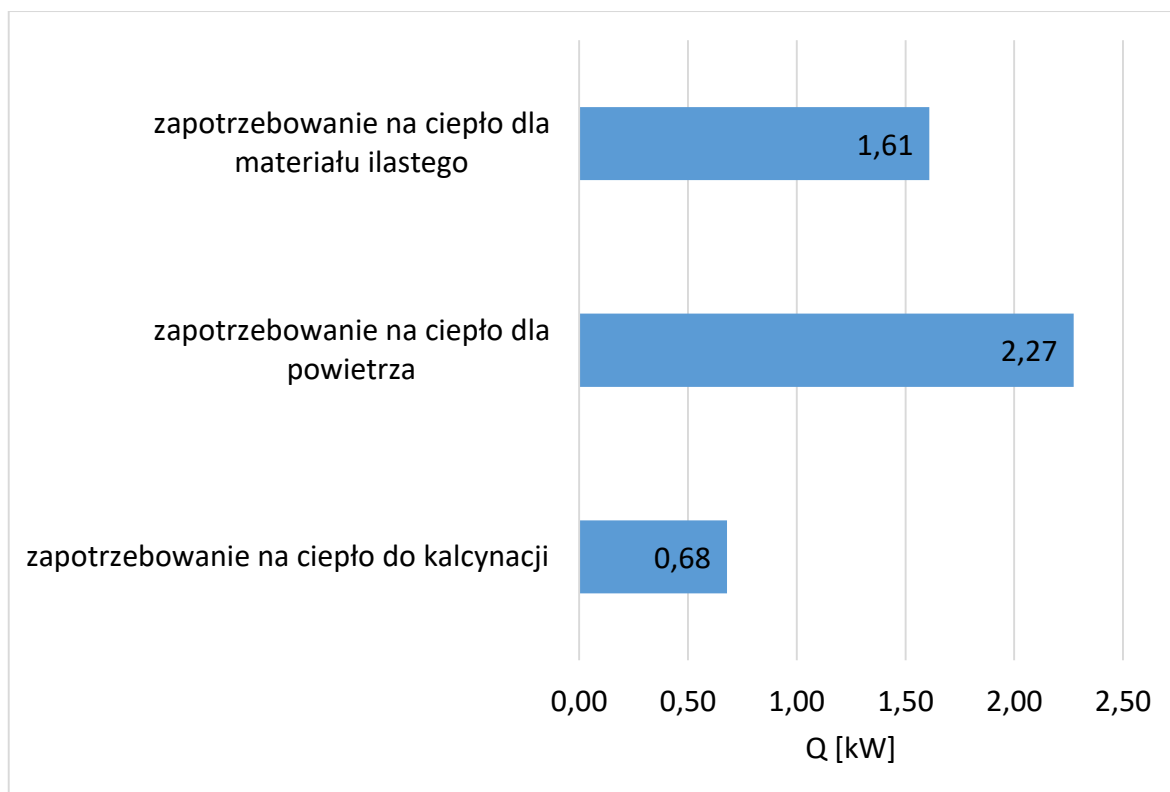
K – efekt endotermiczny kalcynacji, kJ/kg (K=485 kJ/kg)

Zapotrzebowanie na ciepło dla procesu kalcynacji \dot{Q}_k :

$$\dot{Q}_k = K * \dot{m} = 0,679 \text{ [kW]} \quad (32)$$

Całkowite zapotrzebowanie na ciepło wynosi 4,56 [kW]

Zestawienie wyników obliczeń zapotrzebowania na ciepło do procesu kalcynacji zostało przedstawione na rys. 69.



Rys. 69. Zapotrzebowanie na ciepło w komorze kalcynacji – zestawienie

Porównując otrzymane wyniki obliczeń przedstawione na rys. 69 widać, że w procesie kalcynacji fluidalnej najwięcej ciepła jest zużywane w reaktorze na podgrzanie powietrza do procesu fluidyzacji.

6.1.4 Obliczenia zapotrzebowania na paliwo i powietrze do fluidalnej kalcynacji materiału ilastego w temperaturze 850°C

W obliczeniach przyjęto wyznaczony na podstawie analizy technicznej i elementarnej skład paliw - tab. 19 i 20 oraz współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda=2$. Wyniki obliczeń zapotrzebowania na paliwo i powietrze do fluidalnej kalcynacji materiału ilastego w temperaturze 850°C zamieszczono w tab. 22.

Tab. 22. Wyniki obliczeń minimalnego zapotrzebowania na paliwo i powietrze do spalania paliw

Paliwo	Antracyt 1	Węgiel kamienny typ 31.2 (płomienny)	Antracyt 2
Minimalne zapotrzebowanie na paliwo [kg/s]	0,00016	0,00018	0,00015
Minimalne zapotrzebowanie na paliwo [%]	10,4	11,5	9,5
Minimalne zapotrzebowanie na powietrze do spalania $\left[\frac{m^3}{kg}\right]$	8,3	5,6	8,1
Rzeczywista ilość powietrza wynikająca ze stosunku nadmiaru powietrza $\left[\frac{m^3}{kg}\right] / \left[\frac{m^3}{h}\right]$	16,55/9,70	11,20/5,80	15,38/8,07

Kolejną czynnością było sprawdzenie, czy ilość powietrza wyznaczonego do procesu fluidyzacji podczas kalcynacji będzie wystarczająca do całkowitego i zupełnego spalania paliwa. Zapotrzebowania na powietrze do spalania antracytu 1, węgla kamiennego i antracytu 2 wyniosły kolejno: 9,70; 5,80 oraz 8,07 m³/h. Uzyskane wyniki obliczeń wskazują, że powietrza z procesu fluidyzacji (11,95 m³/h) wystarczy do całkowitego i zupełnego spalania paliwa w komorze reaktora.

6.2 WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH KALCYNACJI FLUIDALNEJ W REAKTORZE ZASILANYM PALIWEM WĘGLOWYM

W celu analizy procesu kalcynacji dokonywano pomiaru temperatury oraz obserwacji dla wszystkich wybranych mieszanek surowego granulatu ilastego oraz paliwa. Zarejestrowane przebiegi temperatury w komorze reaktora w trakcie procesów kalcynacji materiału ilastego z węglem zamieszczono na wykresie – rys. 70. W celu porównania, uzyskane wyniki zestawiono ze średnim przebiegiem temperatur w trakcie kalcynacji tego samego materiału ilastego, podczas zasilania reaktora grzałkami elektrycznymi oraz powietrzem z nagrzewnicy– rys. 70.

Po każdym eksperymencie kalcynacji materiału ilastego z paliwem węglowym oraz po kalcynacji materiału B2 w reaktorze zasilanym elektrycznie przeprowadzono oznaczenie straty prażenia oraz stopnia kalcynacji zamieszczone w tab. 23. Parametry badań tj. prędkość fluidyzacji oraz informację, które źródła zasilania stanowiska zostały wyłączone w trakcie trwania badań procesu kalcynacji również zamieszczono w tab. 23.

Podczas badań kalcynacji materiałów ilastych o wysokim stopniu wilgotności oznaczonych jako B2 (4,32%) oraz B1b (5%) w reaktorze zasilanym grzałkami elektrycznymi oraz powietrzem z nagrzewnicy (rozdział 5) obserwowano znaczny spadek temperatury w komorze zasadniczej reaktora (nawet o 160°C) – tab.18.

Podobnie było w trakcie kalcynacji materiału B2 o wilgotności 4,32%, gdy reaktor zasilany był elektrycznie (grzałki oraz powietrze z nagrzewnicy) podczas badań dokonanych w niniejszym rozdziale – rys. 70, najniższa zanotowana temperatura wynosiła 744°C (spadek o 106°C w porównaniu z temperaturą początkową 850°C). Spadek temperatury odnotowano przez 10-12 min. Po tym czasie temperatura ulegała stabilizacji na poziomie około 750°C. Materiał po kalcynacji charakteryzował się wysokim stopniem kalcynacji 97,92% - tab. 23.

Z uwagi na zaobserwowane w trakcie badań kalcynacji fluidalnej granulatów w reaktorze zasilanym grzałkami elektrycznymi i powietrzem z nagrzewnicy (rozdział 5), gdzie czas potrzeby na ustalenie się stałej temperatury komory mieścił się w zakresie 10-13 min, szczególnie dla granulatu B2 o wysokim stopniu wilgotności ustalono, że czas prowadzenia badania wynosić będzie 16 min.

Pierwszą badaną mieszanką była mieszanka granulatu z antracytem 1. Podczas badania 1 materiał wsadowy stanowiła mieszanka granulatu B2 oraz antracytu 1 o uziarnieniu do 3 mm. Postanowiono dokonać próby kalcynacji z wykorzystaniem paliwa bez jego wcześniejszego przygotowania o uziarnieniu otrzymanym od dostawcy. Zawartość antracytu stanowiła 10,5% mieszanki wsadowej. Zawartość antracytu wynikała z obliczeń bilansowych – tab. 22. Podczas eksperymentu temperatura w ciągu 8 min spadła o ponad 150°C – rys. 70, by na koniec eksperymentu wynosić zaledwie 578°C. Temperatura ta była zbyt niska dla przebiegu procesu kalcynacji. Zaobserwowano wysoki udział niespalonego antracytu w materiale po kalcynacji – rys. 71. Zastosowany w stanowisku system podawania paliwa (paliwo mieszane z surowym materiałem wprowadzane w górnej strefie komory reaktora) powodował, że zapłon ziaren paliwa dostarczonych do stanowiska jest nierównomierny, występują trudności z całkowitym spaleniem największych ziaren antracytu 1, ponieważ ziarna te nie są podawane bezpośrednio do rozgrzanej warstwy, ale są wprowadzane równocześnie z materiałem o dużych cząsteczkach, którego ogrzewanie wpływa na opóźnienie czasu zapłonu paliwa. W pracy [108] dowiedziono, że oddziaływanie materiału inertnego złoża

w temperaturze 850°C wpływa na opóźnienie czasu spalania części lotnych węgli, m.in. antracytu. Zatem można stwierdzić, że problemy z całkowitym spalaniem największych ziaren węgla mogły być spowodowane oddziaływaniem wilgotnego materiału ilastego wprowadzanego jednocześnie do komory reaktora.

Z uwagi na temperaturę w komorze wynoszącą <650°C [36] oraz bardzo dużą ilość niespalonego węgla z oczywistych powodów nie przeprowadzono oznaczenia straty prażenia materiału po kalcynacji.

Ze względu na problemy z całkowitym spalaniem węgla podczas badania 1, w kolejnych badaniach (2 i 3) postanowiono zmniejszyć rozkład ziaren paliwa. Jednocześnie pamiętając iż, z uwagi na proces fluidyzacji rozkład ziarnowy paliwa powinien być dostosowany do rozkładu ziarnowego granulatu ilastego. Przyjęto zakres uziarnienia antracytu 1 w granicach 0,75-1,6mm. Jak poprzednio zawartość antracytu 1 stanowiła 10,5% mieszanki wsadowej. Podczas badania 2 podobnie jak podczas badania 1 zaobserwowano spadek temperatury. Jednakże po 16 min temperatura w komorze wynosiła 810°C – rys. 70. Należy nadmienić, że w przypadku prób kalcynacji podczas zasilania stanowiska grzałkami elektrycznymi i powietrzem z nagrzewnicy, przy udziale wilgoci 4,32% obserwowano większy spadek temperatury. Podczas trwania badania 2 temperatura komory utrzymywała się na poziomie pozwalającym na przebieg procesu kalcynacji. Wynik stopnia kalcynacji określono na 97,73%.

W przypadku badania 3 po pozytywnym rezultacie w badaniu 2 zdecydowano się na wyłączenie nagrzewnicy powietrza (tab. 23). Zaobserwowano nieco większy spadek temperatury w komorze zasadniczej niż w przypadku eksperymentu 2. Temperatura ta pozwalała jednak dalej na dalszy przebieg procesu kalcynacji granulatu. Po 16 min temperatura w komorze wynosiła 780°C. W przypadku badania 3 stopień kalcynacji wyniósł 95,74%.

W celu optymalizacji uziarnienia paliwa w badaniach 4 i 5 zdecydowano się na ponowną zmianę rozkładu ziarnowego tj. 0-0,75 mm. Zawartość antracytu w mieszance wynosiła ponownie 10,5%. Tym razem zaobserwowano znaczny spadek temperatury w komorze kalcynacji. Po 16 minutach temperatura wynosiła 730°C - rys.70. Ponieważ w materiale po kalcynacji nie zauważono ziaren paliwa – rys. 71 ustalono, iż za spadek temperatury w komorze odpowiadało nadmierne rozdrobnienia paliwa, które było

wywiewane z komory reaktora wraz z gazami poreakcyjnymi, nie ulegając spaleni w złożu w całości. W przypadku badania 4 stopień kalcynacji wynosi 95,18%.

Podczas badania 5 wyłączono oba źródła zasilania reaktora. Po 16 minutach temperatura wynosiła zaledwie 676°C – rys. 70. W materiale po kalcynacji nie zaobserwowano niespalonego antracytu – rys. 71. Uzyskano jednak stopień kalcynacji wynoszący 93,76%.

Kolejne trzy badania dotyczyły zastosowania węgla kamiennego typu 31.2.

W przypadku eksperymentu 6 ze względu na niższą temperaturę zapłonu ziaren [108] ustalono większy zakres uziarnienia, niż w przypadku antracytu. Uziarnienie wynosiło 0,75-2 mm, a zawartość paliwa stanowiła 13% mieszanki. W trakcie eksperymentu temperatura w komorze zasadniczej początkowo ulegała obniżeniu (rys. 70). Najniższa zanotowana temperatura wynosiła 772°C. Uzyskano wyższą temperaturę w komorze reaktora, niż podczas zasilania stanowiska wyłącznie grzałkami elektrycznymi w trakcie procesu kalcynacji granulatu B2. Warunki panujące w komorze reaktora pozwalały proces kalcynacji. Zaobserwowano niewielką ilość niespalonego węgla w materiale po kalcynacji – rys 71. Stopień kalcynacji materiału wyniósł 96,41%.

Ze względu na obecność niespalonego węgla w eksperymencie 6, w kolejnych eksperymentach wykorzystany został węgiel kamienny o mniejszym zakresie uziarnienia 0,75-1,6 mm (jak w przypadku antracytu 1). Poszukując powodu zbyt niskiej temperatury oraz fakt, iż w obliczeniach minimalnego zapotrzebowania na paliwo nie uwzględniono strat ciepła przez promieniowanie, postanowiono zwiększyć udział węgla z 13 do 15% w badaniu 7, a następnie w badaniu 8 do 17%.

Podczas eksperymentu 7 wyłączono oba źródła zasilania reaktora. Podczas całego czasu eksperymentu temperatura w komorze zasadniczej umożliwiała prowadzenie procesu kalcynacji. Spadek temperatury miał podobny przebieg jak podczas eksperymentu 6 – rys. 70. Najniższa zanotowana temperatura wynosiła 778°C. Uzyskano wyższą temperaturę w komorze reaktora, niż podczas zasilania stanowiska wyłącznie grzałkami elektrycznymi podczas kalcynacji tego samego granulatu. Nie zaobserwowano obecności niespalonego paliwa w materiale po kalcynacji – rys. 71. Uzyskano bardzo dobry wynik stopnia kalcynacji materiału na poziomie 99,91%.

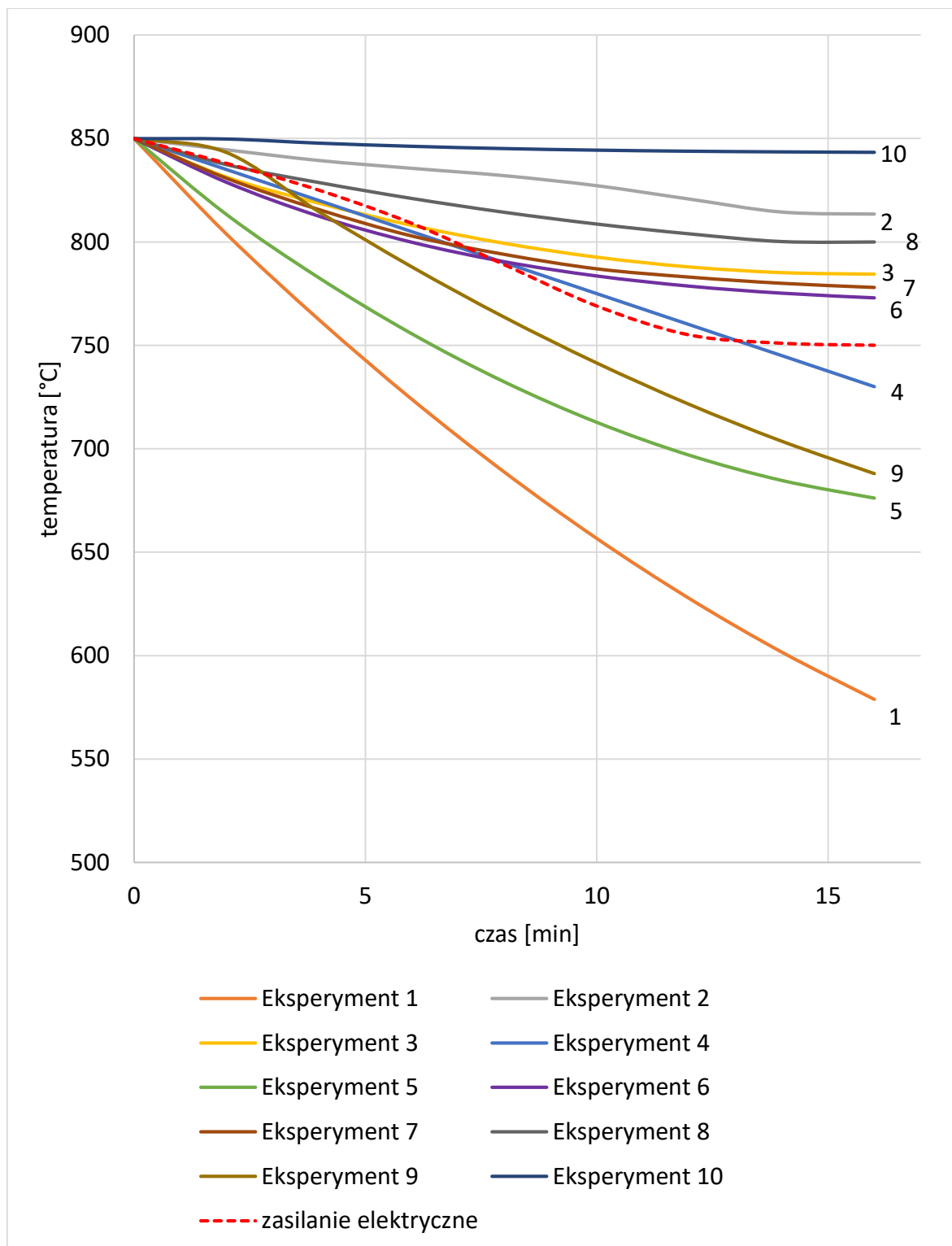
W trakcie badania 8 zwiększono udział paliwa w mieszance wsadowej do 17%, co jeszcze w większym stopniu wpłynęło na temperaturę podczas procesu kalcynacji

w komorze reaktora. Temperatura w komorze kalcynacji na koniec eksperymentu wynosiła 813°C - rys. 70. Nie zaobserwowano obecności niespalonego antracytu w materiale po kalcynacji – rys. 71. W tym przypadku, podobnie jak podczas eksperymentu 7 stopień kalcynacji materiału był bardzo wysoki i wynosi 99,43%.

W ostatnim etapie badań eksperymentalnych stanowisko zasilane było antracytem 2. W przypadku badania 9 stanowisko zasilano antracytem 2 o uziarnieniu 1- 1,6 mm. Z uwagi na pozytywny efekt zwiększenia udziału paliwa na przebieg procesu kalcynacji w eksperymentach 7 i 8 zawartość węgla ustalono na 17%. I tym razem temperatura w komorze zasadniczej ulegała obniżeniu – rys. 70. Następnie wystąpiły problemy z utrzymaniem stabilnego procesu fluidyzacji i kłopoty w pracy podajnika. Po chwili zaobserwowano defluidyzację złoża. Zaobserwowano znaczącą ilość niespalonych ziaren węgla oraz spieki w materiale po kalcynacji – rysunki 71 i 72. Oznaczenie straty prażenia w przypadku badania 9 potwierdziło, że proces kalcynacji miał miejsce w niewielkim stopniu jedynie w początkowej fazie eksperymentu. Stopień kalcynacji wynosi zaledwie 36,34%.

Ze względu na obserwowane zjawisko wydzielenia substancji smolistych na powierzchni antracytu w temperaturze poniżej temperatury zapłonu paliwa [108] w przypadku badania 10 zmniejszono rozmiar ziaren węgla oraz zmniejszono udział węgla w mieszance, aby ograniczyć powstawanie dużej ilości spieków. Materiał wsadowy stanowiła mieszanka materiału ilastego oraz antracytu o uziarnieniu <1 mm, gdzie zawartość węgla stanowiła 15% mieszanki. Temperatura w komorze zasadniczej utrzymywała się na poziomie pozwalającym na prowadzenie procesu kalcynacji fluidalnej rys. 70. Zaobserwowano niewielką ilość niespalonych ziaren węgla w materiale po kalcynacji – rysunek 71. Stopień kalcynacji wynosi 93,76%.

Prędkości fluidyzacji utrzymywane podczas badań eksperymentalnych procesu kalcynacji z węglem - tab. 23 były zbliżone do obliczonych (tab. 12, rozdział 5.2) i wynosiły 0,28-0,29 m/s.



Rys. 70. Temperatura w komorze reaktora podczas eksperymentów kalcynacji materiału ilastego podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi oraz zasilania grzałkami elektrycznymi



Eksperyment 1



Eksperyment 2



Eksperyment 3



Eksperyment 4



Eksperyment 5



Eksperyment 6



Eksperyment 7



Eksperyment 8



Eksperyment 9



Eksperyment 10

Rys. 71. Materiały po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi



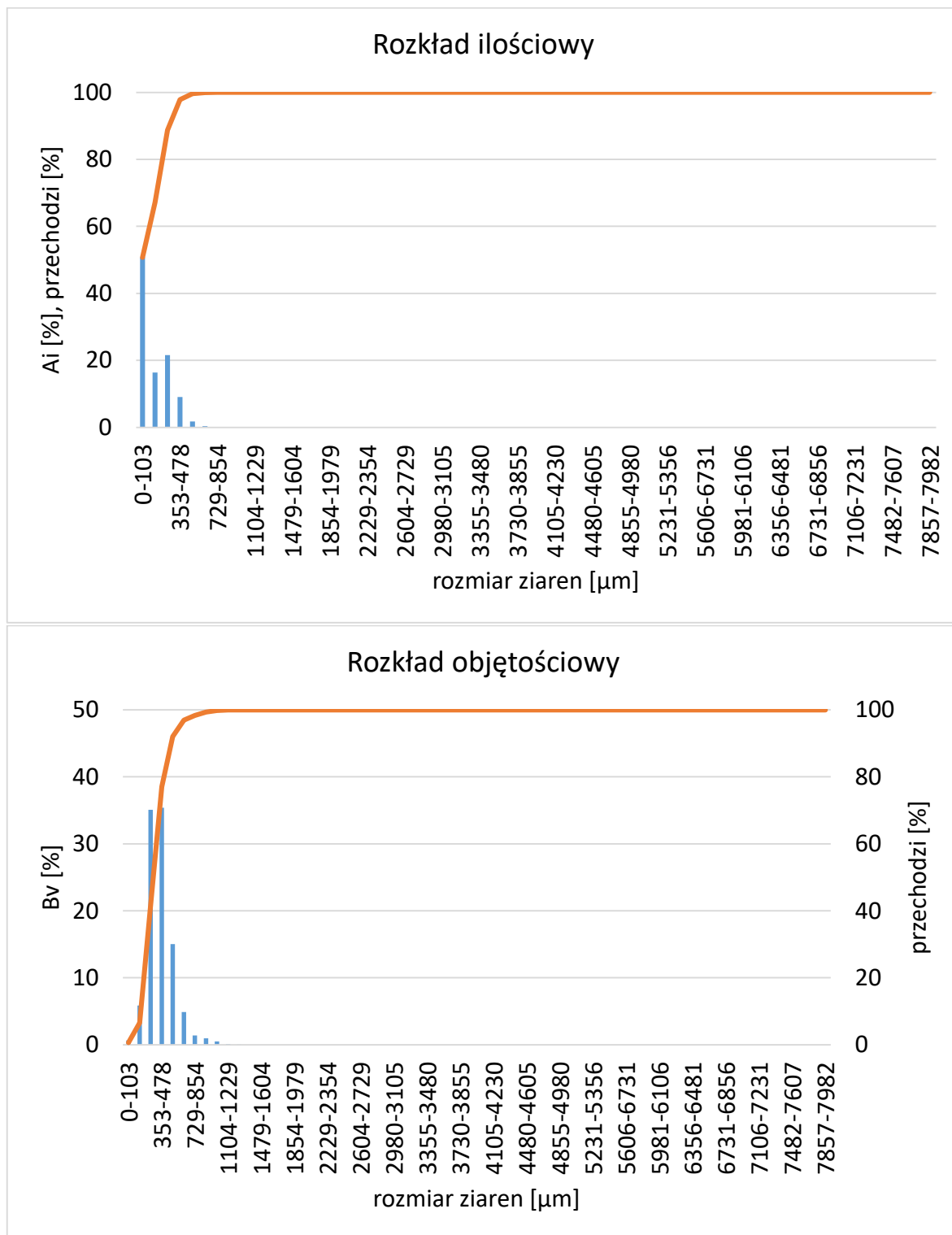
Rys. 72. Przykład spieku wytworzonego w reaktorze - eksperymencie 9 (średnica około 6 mm), które spowodowały defluidyzację złoża oraz problemy z pracą podajnika

Tab. 23. Wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji materiałów po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi oraz zasilania grzałkami elektrycznymi

Lp.	Rodzaj węgla	Prędkość fluidyzacji [m/s]	Wyłączenie nagrzewnicy powietrza	Strata prażenia [%]	Stopień kalcynacji [%]
1	Antracyt 1	0,28	nie	nie oznaczono	
2		0,28	nie	0,24	97,73
3		0,28	tak	0,45	95,74
4		0,28	nie	0,51	95,18
5		0,28	tak	0,66	93,76
6	Węgiel kamienny typ 31.2	0,29	nie	0,38	96,41
7		0,28	tak	0,01	99,91
8		0,28	nie	0,06	99,43
9	Antracyt 2	0,29	nie	6,73	36,34
10		0,28	nie	0,66	93,76
11	Zasilanie elektryczne	0,26	-	0,22	97,92

Po ukończeniu eksperymentu zdecydowano się na zebranie ziaren odseparowanych z gazów reakcyjnych, a zatrzymanych w separatorze. Ich rozkład ziarnowy przedstawiono na rys. 73. Materiał ten poddano również oznaczeniu straty prażenia. Wyniki oznaczenia

straty prażenia oraz stopnia kalcynacji ziaren z separatora zostały przedstawione w tab. 24.



Rys. 73. Rozkład ilościowy i objętościowy – subdrobne ziarna z separatora

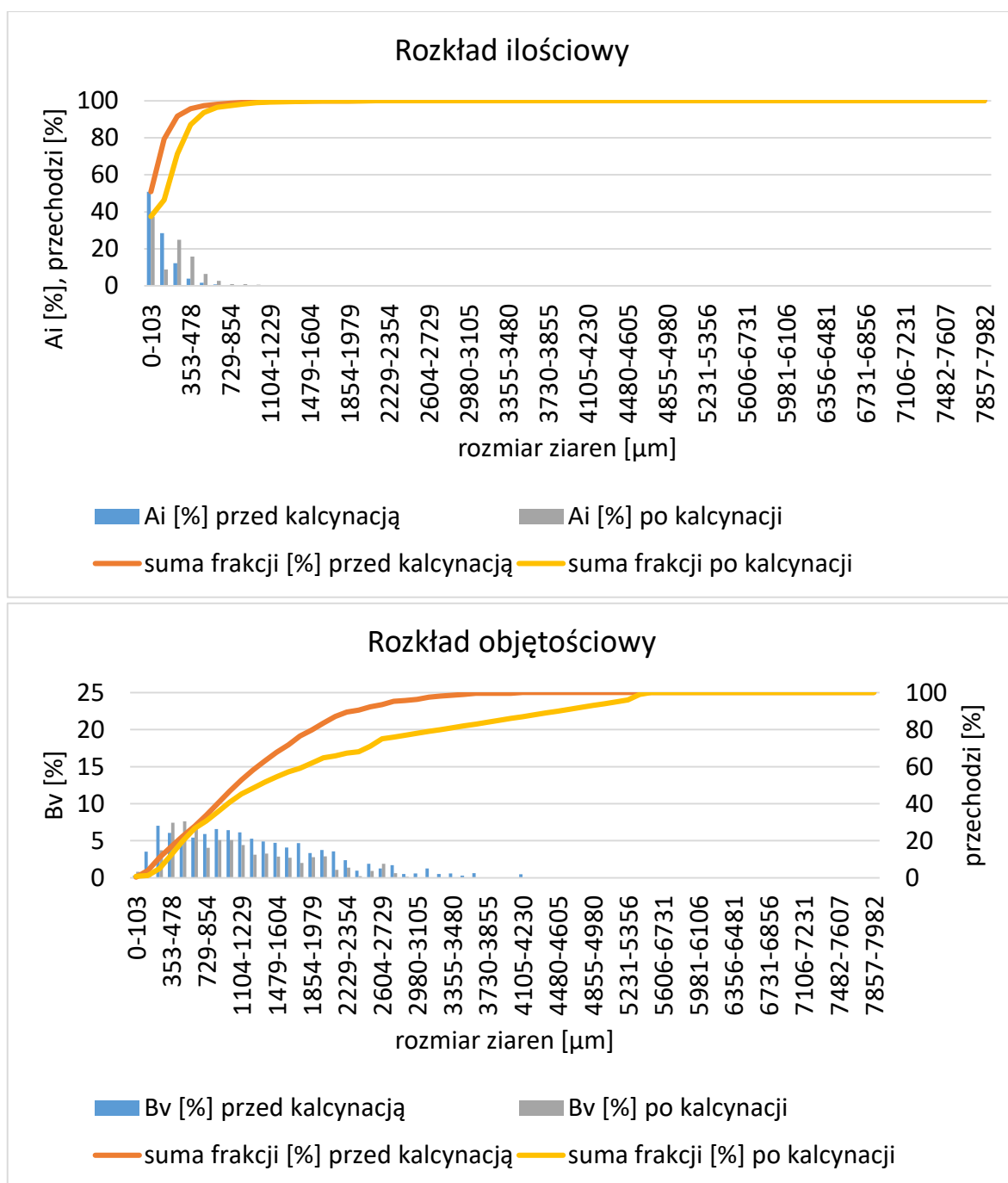
Analiza AWK wykazała, że w separatorze znajdującym się na przewodzie kominowym zebrano ziarna o zakresie wielkości ziaren wynoszącym $<1354 \mu\text{m}$, gdzie blisko 51% ziaren stanowi frakcja $<103 \mu\text{m}$.

Tab. 24. Wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji materiału z separatora po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi

Lp.	Materiał	Strata prażenia [%]	Stopień kalcynacji [%]
	Materiał z separatora	0,09	99,35

Uzyskany wynik stopnia kalcynacji 99,35% wskazuje, że mimo wywiewania drobnej frakcji materiału ziarna te również ulegały kalcynacji. Wskazuje to, że zastosowanie odpowiednio dobranych separatorów może w przyszłości ograniczyć straty najdrobniejszej frakcji ziaren podczas procesu kalcynacji fluidalnej, odseparowany materiał może być również wykorzystywany jako drobny produkt kalcynacji.

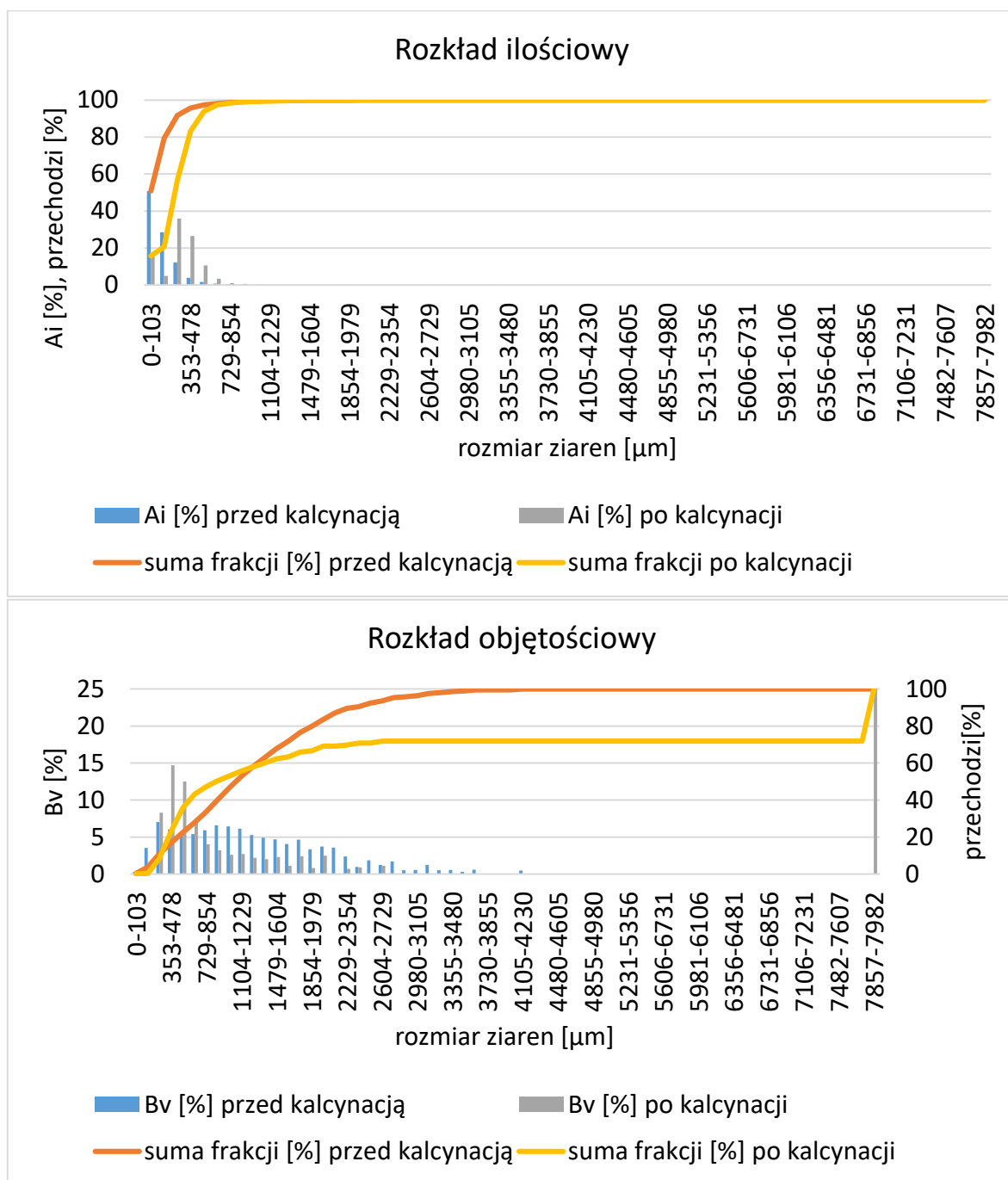
Ostatnim etapem pracy przedstawionej w niniejszym rozdziale było porównanie rozkładów ziarnowych materiału surowego i po procesie kalcynacji z węglem. Przykładowy rozkład ilościowy i objętościowy materiału B2 przed i po procesie kalcynacji został zamieszczony na rys. 74.



Rys. 74. Rozkład ilościowy i objętościowy przed i po procesie kalcynacji - eksperyment 2

Tak jak w przypadku analizy materiału B2 przed i po procesie kalcynacji opisanych w rozdziale 5, na rozkładzie ilościowym widoczny jest ubytek najdrobniejszej frakcji ziaren po procesie kalcynacji (w zakresie średnic $<103 \mu\text{m}$ o ok. 14%) na skutek unosu najdrobniejszych wraz z gazami wylotowymi z reaktora. Na rozkładzie objętościowym widoczne jest przesunięcie krzywej skumulowanej po kalcynacji w kierunku mniejszych ziaren, czyli wzrost udziału ziaren drobniejszych, w zakresie $478-729 \mu\text{m}$ co oznacza, że ziarna te uległy rozdrobnieniu.

W przypadku pozostałych eksperymentów wyniki rozkładów ziarnowych były bardzo podobne, z wyjątkiem eksperymentu 9 z antracytem 2 – rys. 75, gdzie obserwowano tworzenie się spieków w złożu.



Rys. 75. Rozkład ilościowy i objętościowy przed i po procesie kalcynacji - eksperyment 9

Na rozkładzie objętościowym po kalcynacji – rys. 75 w zakresie ziaren 7857-7982 μm widoczny jest wyraźny wzrost. Za widoczny wzrost odpowiedzialne są utworzone podczas kalcynacji granulatu ilastego z antracytem 2 spieki.

7 WNIOSKI

Jak wykazano w pracy kalcynacja surowców ilastych jest i będzie w przyszłości ważnym procesem stosowanym do produkcji szeregu surowców wykorzystywanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych, materiałów ściernych, ceramicznym, budowlanym, chemicznym, farb, papieru, spożywczym, medycznym i innych. Proces ten można przeprowadzić przy użyciu wielu technik. Obecne metody obejmują kalcynację statyczną (piece muflowe, szybowe) i rotacyjną (piece obrotowe). Temperatura kalcynacji przy wykorzystaniu obu tych technologii utrzymywana jest na poziomie około 1000°C. Najprostsza metoda kalcynacji tj. przy wykorzystaniu pieca muflowego jest rekomendowana dla niewielkich ilości surowców ilastych, głównie do użytku laboratoryjnego, ze względu na ryzyko wysoce nierównomiernego rozkładu temperatury w materiale kalcynowanym [111]. Podobne problemy z równomierną kontrolą temperatury występują podczas kalcynacji materiału w piecu szybowym. W przypadku technologii pieców obrotowych po rozdrobnieniu materiału ilastego do wielkości kilku cm można uzyskać względnie równomierne wypalanie przy czasie przebywania ok. 1 godziny w temperaturze wypalania [112].

W przypadku innowacyjnej metody kalcynacji błyskawicznej [72,73], która polega na kalcynacji ziaren bardzo drobno zmielonego surowca ilastego czas procesu może wynosić 0,5-12 s. Jednak w tej metodzie wymagane jest suszenie oraz mielenie pierwotnego materiału ilastego do postaci, gdzie 90% ziaren jest mniejsza niż 2 μm . Pozostałe nowe technologie omówione w przeglądzie literatury tj. kalcynatory słoneczne [66-68], kalcynacja mikrofalowa [69,70] oraz kalcynacja przy użyciu plazmy [71] posiadają wiele ograniczeń, które na chwilę obecną nie pozwalają na ich przemysłowe wdrożenie.

Omówiona szczegółowo w niniejszej pracy metoda kalcynacji surowców ilastych w złożu fluidalnym wykazuje wiele zalet względem pozostałych technologii. Przede wszystkim oferuje ona potencjalne korzyści w zakresie oszczędności energii oraz paliwa. Wynika to z korzystniejszych warunków wymiany ciepła i masy w warunkach złoża fluidalnego głównie ze względu na wysoki współczynnik przenikania ciepła oraz intensywny kontakt gorących gazów z cząstkami materiału ilastego. Ponadto istnieje możliwość obniżenia temperatury kalcynacji z 1000°C nawet do 650°C. Wykorzystanie

technologii fluidalnej gwarantuje ponadto równomierną temperaturę złoża co pozwala na uzyskanie wysokiej jednorodności produktów. Badania [79] potwierdzają, że temperatura kalcynacji jest istotnym czynnikiem determinującym właściwości i krystaliczność kalcynowanych w złożu fluidalnym produktów. Dodatkowo ogromną zaletą fluidalnej kalcynacji jest kilkukrotne skrócenie czasu procesu, które w optymalnych warunkach może ograniczyć się do kilkunastu minut.

W wyniku przeprowadzonych w ramach pracy badań eksperymentalnych sformułowano następujące wnioski szczegółowe:

1. Proces granulacji materiału ilastego umożliwia uzyskanie materiału o zmiennych parametrach ilościowych i jakościowych. Pozwala to na sterowanie procesem kalcynacji, a przez to na otrzymanie produktu końcowego o różnych właściwościach wymaganych przez ich odbiorców.
2. Przeprowadzone badania wskazują, że kalcynowanie różnych wysokoglinowych granulatów ilastych, w warunkach fluidalnych jest możliwe przy zachowaniu odpowiedniego rozkładu ziarnowego materiału.
3. Ustalono, że rozkład ziarnowy materiału podczas kalcynacji fluidalnej powinien wynosić od 0,25 do 3,0 mm. Granulaty drobnoziarniste poniżej 0,25 mm są w procesie fluidalnym wywiewane z gazami poreakcyjnymi. Granulaty o znacznym udziale ziaren powyżej 3 mm w warunkach modelu laboratoryjnego nie tworzą trwałej fazy fluidalnej i ulegają tłokowaniu, następuje segregacja ziaren materiału i jego rozwarstwienie.
4. Stwierdzono, iż nadmierna zawartość wilgoci w cząstkach może wpływać na ich zachowanie podczas fluidyzacji. Granulaty o wysokiej wilgotności $\approx 9,64$ podobnie jak granulaty o uziarnieniu >3 mm nie tworzą trwałej fazy fluidalnej i ulegają tłokowaniu. Bardzo dobre wyniki procesu kalcynacji otrzymano dla granulatów nieprzekraczających 5% wilgotności. Przeprowadzono wprawdzie proces kalcynacji fluidalnej granulatu typu C <2 mm o zawartości wilgoci 7%, ale wymagało to jednak odpowiedniego dostawania prędkości fluidyzacji, która była blisko 3,5 razy wyższa niż uzyskana w obliczeniach teoretycznych. W przypadku granulatów $<5\%$ wilgotności prędkości fluidyzacji różniły się maksymalnie o 20% w porównaniu z prędkością wynikającą z obliczeń.

5. Proces kalcynacji badanych granulatów ilastych w warstwie fluidalnej jest możliwy w zakresie temperatur 650-850°C.
6. W przypadku temperatury 650°C przy czasie kalcynacji 16 i 13 min stopień kalcynacji wynosił blisko 99%, natomiast dla czasów kalcynacji 11,5 i 10 min uzyskano stopień kalcynacji blisko 97%. Granulat podczas badań miał zawartość wilgoci na poziomie 4,3%.
7. W przypadku kalcynacji w temperaturze 850°C uzyskano bardzo dobre wyniki już dla 10 minutowego czasu pobytu granulatu w reaktorze fluidalnym dla wszystkich badanych materiałów. Stopień kalcynacji wynosił blisko 100%.
8. Kalcynowanie w warstwie fluidalnej nie wpływa na zmianę składu chemicznego badanych itów. Tlenki które wchodzi w skład itów nie reagują ze sobą pod wpływem wysokiej temperatury, a zawarty w ile węgiel ulega całkowitemu wypaleniu.
9. Cechą charakterystyczną badanej w pracy technologii kalcynacji fluidalnej jest możliwość ciągłej pracy reaktora pozwalająca na przeróbkę dużej ilości surowca w krótkim czasie, wskazująca na perspektywę jej wykorzystania w procesie kalcynacji granulatów ilastych na skalę przemysłową.
10. Stwierdzono, iż paliwa stałe takie jak antracyt i węgiel energetyczny typu 31.2 (płomienny) mogą być stosowane w procesie kalcynacji fluidalnej materiałów ilastych.
11. Podczas stosowania paliw węglowych do procesu fluidalnej kalcynacji kluczowy jest rozkład ziarnowy paliw.
12. Zastosowanie w procesie fluidalnej kalcynacji ziaren węgla <0,75 mm może powodować ich wywiewanie z komory reaktora powodując deficyt energetyczny procesu oraz powiększając stratę niecałkowitego spalania.
13. Wykorzystanie w procesie fluidalnej kalcynacji ziaren węgla >1,6 mm powoduje, iż czas potrzebny do ich całkowitego spalania jest zbyt krótki. Powoduje to, iż w produkcie końcowym występuje pozostałość węgla, która dyskwalifikuje produkt.
14. Podczas procesu kalcynacji fluidalnej granulaty ilaste ulega rozdrobnieniu. Pierwszym powodem jest proces ścierania jego powierzchni zewnętrznej w wyniku wzajemnego oddziaływania ziaren granulatu materiału ilastego, drugim

mechaniczne oddziaływanie oraz gwałtowne zachodzenie procesów dehydratacji i dehydroksylacji, co w konsekwencji prowadzi do dezintegracji ziaren granulatu.

WYKAZ TABEL

Tab. 1. Piece obrotowe do spiekania surowców ogniotrwałych [64] _____	36
Tab. 2. Porównanie frakcji surowca wykorzystywanego w technologiach pieców szybowych, obrotowych i fluidyzacyjnych na przykładzie kamienia wapiennego do produkcji wapna palonego [64 i 65] _____	45
Tab. 3. Wyniki analizy chemicznej surowców ilastych [83] _____	57
Tab. 4. Zawartość węglowych substancji organicznych [83] _____	57
Tab. 5. Wyniki analizy technicznej surowców ilastych _____	57
Tab. 6. Obliczone średnice materiałów _____	58
Tab. 7. Obliczone parametry fluidyzacji materiałów _____	68
Tab. 8. Parametry procesu oraz wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji badanych materiałów ilastych _____	84
Tab. 9. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, straty prażenia oraz gęstości nasypowej materiałów B1 i B2 _____	97
Tab. 10. Średnice uzyskane w wyniku analizy sitowej materiałów typu B _____	98
Tab. 11. Średnice uzyskane w wyniku analizy AWK materiałów typu B _____	99
Tab. 12. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji materiału B1 <5 mm oraz B2 <3 mm _____	101
Tab. 13. Średnice uzyskane w wyniku analizy AWK materiału B1 <3 mm _____	102
Tab. 14. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji materiału B1 <3mm _____	103
Tab. 15. Wyniki badań fluidyzacji materiału B1 w laboratoryjnej kolumnie fluidyzacyjnej _____	104
Tab. 16. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, straty prażenia oraz gęstości nasypowej materiału B1 <3mm po suszeniu _____	108
Tab. 17. Wyniki obliczeń parametrów fluidyzacji dla materiału B1a i B1b _____	108
Tab. 18. Parametry procesu kalcynacji, obserwacje oraz wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji _____	110
Tab. 19. Wyniki analizy technicznej paliw _____	127
Tab. 20. Wyniki analizy elementarnej paliw _____	128
Tab. 21. Wymiary komory zasadniczej reaktora _____	129
Tab. 22. Wyniki obliczeń minimalnego zapotrzebowania na paliwo i powietrze do spalania paliw _____	132
	148

Tab. 23. Wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji materiałów po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi oraz zasilania grzałkami elektrycznymi _____ 139

Tab. 24. Wyniki oznaczenia straty prażenia i stopnia kalcynacji materiału z separatora po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi _____ 141

WYKAZ ILUSTRACJI

Rys. 1. Budowa tetraedru i oktaedru [5] _____	8
Rys. 2. Model struktury wewnętrznej minerałów ilastych wg. K. Bahranowskiego [6] ____	8
Rys. 3. Zasoby wybranych surowców ilastych w Polsce, stan na koniec roku 2021 [7] __	10
Rys. 4. Struktura kaolinitu według Grunera [3] _____	26
Rys. 5 Wynik analizy termicznej DSC i TG kaolinitu [39] _____	28
Rys. 6. Schemat rozkładu temperatur i podział szybu na strefy [64] _____	35
Rys. 7. Schemat instalacji piecowej do produkcji klinkieru cementowego [64] _____	38
Rys. 8. Schemat pieca fluidyzacyjnego do wypalania wapna [64] _____	44
Rys. 9. Schemat blokowy wytwarzania granulatu do fluidyzacji _____	52
Rys. 10. Przecierak sitowy posuwisto obrotowy do granulowania _____	53
Rys. 11. Termograwimetryczny analizator wilgoci LECO _____	55
Rys. 12. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu A <2 mm _____	59
Rys. 13. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <5 mm _____	60
Rys. 14. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <3 mm _____	61
Rys. 15. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B <1 mm _____	62
Rys. 16. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B 1-3 mm _____	63
Rys. 17. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu C <2 mm _____	64
Rys. 18. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D 1-4 mm _____	65
Rys. 19. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D <1 mm _____	66
Rys. 20. Ewolucja warstwy fluidalnej ze wzrostem prędkości podawanego powietrza fluidyzacyjnego [92] _____	71
Rys. 21. Rodzaje złóż fluidalnych [93,94] _____	72
Rys. 22. Schemat kolumny fluidyzacyjnej (widok z boku) : 1 – skrzynia powietrzna, 2 – ruszt, 3 – warstwa materiału o wysokości H_0 , 4 – miejsce doprowadzenia materiału, 5 – szuflada do pomiaru ilości materiału, 6 – zawór regulacyjny, 7 – spust materiału, 8 – wylot powietrza wraz z nieodseparowanym materiałem _____	73
Rys. 23. Kolumna fluidyzacyjna: a) widok od przodu, b) widok z boku _____	74
Rys. 24. Rozwój warstwy fluidalnej utworzonej z materiału po kalcynacji przy rosnącej prędkości fluidyzacji: a) filtracja, prędkość fluidyzacji $U_f < 0,4$ m/s, b) początek fluidyzacji	

pęcherzowej, $U_f = 0,4$ m/s , c) fluidyzacja pęcherzowa, $0,4 < U_f < 0,9$ m/s , d) fluidyzacja pęcherzowa rozwinięta, $U_f > 0,9$ m/s	75
Rys. 25. Schemat stanowiska z warstwą fluidalną	77
Rys. 26. Zależność stopnia kalcynacji od czasu oraz prędkości fluidyzacji	79
Rys. 27. Schemat blokowy stanowiska do kalcynowania fluidalnego materiału ilastego	81
Rys. 28. Wyniki analizy ziarnowej subdrobnych ziaren z separatora	86
Rys. 29. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu A < 2 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	89
Rys. 30. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B < 5 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	90
Rys. 31. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B < 3 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	91
Rys. 32. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B < 1 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	92
Rys. 33. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu B 1 – 3 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	93
Rys. 34. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu C < 2 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	94
Rys. 35. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału typu D 1-4 mm - porównanie przed i po procesie kalcynacji	95
Rys. 36. Pozostałość masy iłu na sitach oraz wykres skumulowany materiału typu B1 < 5 mm	98
Rys. 37. Pozostałość masy iłu na sitach oraz wykres skumulowany materiału typu B2 < 3 mm	98
Rys. 38. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B1 < 5 mm	99
Rys. 39. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B2 < 3 mm	100
Rys. 40. Pozostałość masy iłu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1 < 3 mm	102
Rys. 41. Rozkład ziarnowy ilościowy i objętościowy materiału B1 < 3 mm	103
Rys. 42. Suszenie materiału B1 < 3 mm po rozdzieleniu na części (a i b) – wyniki oznaczania zawartości wilgoci	107

- Rys. 43. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 800°C, czas kalcynacji 13 min, wilgotność początkowa ok. 0,6% _____ 112
- Rys. 44. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6% _____ 112
- Rys. 45. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6% _____ 112
- Rys. 46. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 0,6% _____ 113
- Rys. 47. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1b przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min, wilgotność początkowa ok. 5% _____ 113
- Rys. 48. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B1a przed i po procesie kalcynacji. Temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 10 min, wilgotność początkowa ok. 0,6% _____ 113
- Rys. 49. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 16 min _____ 114
- Rys. 50. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 13 min _____ 114
- Rys. 51. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany sitowej materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 11,5 min 114
- Rys. 52. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 650°C, czas kalcynacji 10 min _____ 115
- Rys. 53. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 16 min _____ 115
- Rys. 54. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 13 min _____ 115
- Rys. 55. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 11,5 min _____ 116

Rys. 56. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 750°C, czas kalcynacji 10 min _____	116
Rys. 57. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 16 min _____	116
Rys. 58. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 13 min _____	117
Rys. 59. Pozostałość masy iżu na sitach oraz wykres skumulowany materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 11,5 min _____	117
Rys. 60. Rozkład ilościowy i objętościowy materiału B2 przed i po procesie kalcynacji, temperatura kalcynacji: 850°C, czas kalcynacji 13 min _____	118
Rys. 61. Etapy spalania pojedynczego ziarna węgla w dwufazowym przepływie materiału inertnego modelującego warunki warstwy fluidalnej [106] _____	122
Rys. 62. Ubytek masy ziarna węgla kamiennego podczas spalania w dwufazowym przepływie materiału inertnego [107] _____	122
Rys. 63. Widok na zaizolowane stanowisko eksperymentalne kalcynacji fluidalnej _____	125
Rys. 64. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i antracytu 1 o wybranym uziarnieniu	125
Rys. 65. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i węgla kamiennego typu 31.2 o wybranym uziarnieniu _____	126
Rys. 66. Mieszanki materiału ilastego B2 <3 mm i antracytu 2 o wybranym uziarnieniu	126
Rys. 67. Półautomatyczny kalorymetr LECO AC600 _____	127
Rys. 68. Analizator elementarny CHNSO serii FlashSmart _____	128
Rys. 69. Zapotrzebowanie na ciepło w komorze kalcynacji – zestawienie _____	131
Rys. 70. Temperatura w komorze reaktora podczas eksperymentów kalcynacji materiału ilastego podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi oraz zasilania grzałkami elektrycznymi _____	137
Rys. 71. Materiały po procesie kalcynacji podczas zasilania stanowiska paliwami węglowymi _____	138
Rys. 72. Przykład spieku wytworzonego w reaktorze - eksperyment 9 (średnica około 6 mm), które spowodowały defluidyzację złoża oraz problemy z pracą podajnika _____	139
Rys. 73. Rozkład ilościowy i objętościowy – subdrobne ziarna z separatora _____	140
Rys. 74. Rozkład ilościowy i objętościowy przed i po procesie kalcynacji - eksperyment 2 _____	142
	153

LITERATURA

- [1] Budkiewicz M., Tokarski Z., Surowce ilaste w Polsce. Kwartalnik Geologiczny, t.15, nr I, 1971.
- [2] Ryka W., Maliszewska A., Słownik petrograficzny, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1991, 403 s.
- [3] Górniak K., Skały ilaste. [W:] Przewodnik do Petrografii (Praca zbiorowa pod redakcją Andrzeja Maneckiego i Marka Muszyńskiego), Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2008.
- [4] Stoch L., Minerale ilaste, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974.
- [5] Sarbak Z., Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów. Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, 2010, 15 (1): 77-92.
- [6] Ratajczak T., Hycnar E., Bożęcki P., Kryterium mineralogiczne jako element oceny przydatności niektórych polskich surowców ilastych do budowy przesłon hydroizolacyjnych. Górnictwo Odkrywkowe, Instytut Górnictwa Odkrywkowego "Poltegor-Instytut", 2016, 57 (4): 19-25.
- [7] Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce, Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2022.
- [8] Budkiewicz M., Złóża kaolinu w Polsce. Przegląd geologiczny, 1964, 12 (5).
- [9] Galos K., Kurylonek M., Gierczak B., Charakterystyka mineralogiczno-technologiczna surowców kaolinowych pochodzących z płukania piasków kwarcowych w zakładach Osiecznica i Grudzeń Las. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 2012, 83.
- [10] Kostecki J., Gliny ceramiczne i ogniotrwałe w Polsce, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1961.
- [11] Wyszomirski P., Galos, K., Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2007.
- [12] Galos K., Wyszomirski P., Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej. Część I. Krajowe surowce ilaste biało i jasno wypalające się. Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials, 2006, 58 (2): 58-63.

- [13] Wyszomirski P., Galos K., Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej Część III. Czerwone iły triasowe, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 2007, 59 (3): 102-110.
- [14] Bolesławski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., Surowce ceramiczne, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1991.
- [15] Lewicka E., Innowacyjne technologie produkcji surowców kaolinowych. *Przegląd Górniczy*, 2012, 3.
- [16] Alali J.M., Beneficiation of White Kaolinitic Sandstone to Produce Kaolin Concentrate from Wadi Siq-Rakyia Area in Wadi Araba, Jordan. *Open Journal of Geology*, 2020, 10: 829-850 DOI:10.4236/ojg.2020.108037.
- [17] Crossley P., 2004. Degrees of separation. *Industrial Minerals*, 2004, 437: 62-65.
- [18] Lewicka E., Innowacyjne technologie pozyskiwania ważniejszych surowców ceramicznych i szklarskich, *Górnictwo Odkrywkowe*, 2013 54 (5-6): 66—72.
- [19] Mathur S., Kaolin flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256: 153–158, DOI:10.1006/jcis.2002.8271.
- [20] Bahranowski K., Studium selektywnego rozpuszczania niektórych minerałów ilastych w wodnych roztworach kwasu siarkowego, *Rozprawa doktorska*, AGH Kraków, 1980.
- [21] Öztop B., Shahwan T., Modification of montmorillonite-illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295: 303–309, DOI:10.1016/j.jcis.2005.12.008.
- [22] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., *Handbook of clay science*, Elsevier, 2006.
- [23] *Clay minerals, their structure, behaviour and use.* (red. Fowden L., Barrer R.M., Tinker P.B.), The Royal Society, London, 1984.
- [24] Kunert A., Zaborski M., Budowa, właściwości i zastosowanie minerałów warstwowych, *Przemysł Chemiczny*, 2006, 85(11): 1510-1517.
- [25] Taylor H.F.W., Homogenous and inhomogenous mechanism in the dehydroxylation of minerals. *Clay Miner. Bull.*, 1962, 5: 45-55.
- [26] Nakahira M., Kato T., Thermal transformation of pyrophyllite and talc as revealed by X-ray and electron diffraction studies. *Clays and Clay Minerals*, Pergamon Press, Oxford, 1964, 12: 21-28.

- [27] Pampuch R., Topotaktyczne reakcje rozkładu termicznego wodorotlenków i uwodnionych krzemianów warstwowych. [W:] Rozkład termiczny wodorotlenków i uwodnionych krzemianów, Ceramika, 1971, 17: 11-38.
- [28] Pampuch R., Kowalska M., Ptak M., Dysocjacja termiczna grup wodorotlenowych w krzemianach warstwowych 1:1. [W:] Rozkład termiczny wodorotlenków i krzemianów warstwowych, Ceramika, 1971, 17: 63-76.
- [29] Fripiat J.J., Toussaint F., Dehydroxylation of kaolinite, II- Conductometric measurements and infrared spectroscopy., J., Phys., Chem., 1963, 67: 30-36, DOI:10.1021/j100795a008.
- [30] White J.L., Proton migration in kaolinite., 9-th Intern.Congr.Soil.Sei.Trans., 1968, 1: 701-707.
- [31] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [32] Nadeem A., Memon S.A., Lo T.Y., Mechanical performance, durability, qualitative and quantitative analysis of microstructure of fly ash and metakaolin mortar at elevated temperatures. Construction and Building Materials, 2013, 38: 338-347, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.08.042.
- [33] Madandoust R., Mousavi S.Y., Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin. Construction and Building Materials, 2012, 35: 752-760, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.109.
- [34] Siddique R., Klaus J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. Applied Clay Science, 2009, 43: 392-400, DOI:10.1016/j.clay.2008.11.007.
- [35] Małaszkiwicz D., Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu - przegląd stanu wiedzy. Budownictwo i inżynieria środowiska, 2015, 6: 81-94.
- [36] Rashad A.M., Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. Construction and Building Materials, 2013, 41: 303-318, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.
- [37] Brindley G.W., Nakahira M., The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. J., Am. Cer. Soc., 1959, 42 (7): 314-318, DOI:10.1111/j.1151-2916.1959.tb14315.x.

- [38] Holm, J.L., Kaolinites–mullite transformation in different Al₂O₃–SiO₂ systems: Thermo-analytical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(7): 1362–1365. DOI:10.1039/b010031p
- [39] Lee S., Kim Y.J., Moon H.-S. Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 82(10): 2841–2848, DOI:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02165.x
- [40] Mackenzie K.J., The effects of impurities on the formation of mullite from kaolinite – type minerals. *Trans.Brit. Cer. Soc.*, 1969, 68, 97-110.
- [41] Badogiannis E., Kakali G., Tsvilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material: Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 81: 457-562, DOI:10.1007/s10973-005-0806-3.
- [42] San Nicolas R., Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*, 2013, 83(84): 253-262, DOI:10.1016/j.clay.2013.08.036.
- [43] Clark P.W., White J., Some aspects of sintering., *Trans. Brit. Cer., Soc.* 1950, 49: 305-321.
- [44] Walker G.F., The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, *Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council*, publ., 1956, 456: 101-110.
- [45] Wdowin M., Surowiec kaolinowy jako potencjalny materiał do syntezy zeolitu typu A. *Gospodarka surowcami mineralnymi – Mineral resources management*, 2015, 31 (3): 45–58, DOI 10.1515/gospo-2015-30.
- [46] Kamyk J., *Gospodarka boksytami i aluminą w krajowym przemyśle materiałów ogniotrwałych*, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*, 2014, 88: 109-118.
- [47] Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer Ö., Elsen J., Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science*, 2016, 132 (133): 552-560, DOI:10.1016/j.clay.2016.08.003.
- [48] Georgopoulos G., Aspiotis K., Badogiannis E., Tsvilis S., Perraki M., Influence of mineralogy and calcination temperature on the behavior of palygorskite clay as a pozzolanic supplementary cementitious material. *Applied Clay Science*, 2023, 232: 106797, DOI:10.1016/j.clay.2022.106797.

- [49] Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L., The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.*, 2011, 41(1): 113–122, DOI:10.1016/j.cemconres.2010.09.013.
- [50] Taylor-Lange S.C., Lamon E.L., Riding K.A., Juenger M.C.G., Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science*, 2015, 108: 84-93, DOI:10.1016/j.clay.2015.01.025.
- [51] Ilić, B.R., Mitrović, A.A, Miličić, L.R., Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hem. Ind.*, 2010, 64(4): 351-356, DOI:10.2298/HEMIND100322014I.
- [52] Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M., Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Constr. Build. Mater.*, 2009, 23: 775-784, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.022.
- [53] Neville, A. M.: *Właściwości betonu*, Wyd. Polski Cement, Kraków 2012, 90-93.
- [54] *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials : State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4.*, (editors: De Belie N., Soutsos M., Gruyaert E.), Springer, 2018, 315 (RILEM State-of-the-Art Reports; Vol. 25).
- [55] Sabir B.B., Wild S., Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement Concr. Compos.*, 2001, 23(6): 441–454, DOI:10.1016/S0958-9465(00)00092-5.
- [56] Shah V., i in., Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete. *Adv. Cem. Res.*, 2020, 32(3): 101–111, DOI:10.1680/jadcr.18.00073.
- [57] Ferreiro S., i in., Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. *Appl. Clay Sci.*, 2019, 169: 81–90, DOI:10.1016/j.clay.2018.12.021.
- [58] Avet F., Scrivener K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cem Concr. Res.*, 2018, 107: 124–135, DOI:10.1016/j.cemconres.2018.02.016.
- [59] Zunino F, Martirena Hernandez J.F., Scrivener K. Limestone calcined clay cements (LC3). *ACI Mater. J.*, 2021, 118(3).

- [60] Khalifa A.Z. i in., Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement Concr. Res.*, 2020, 132: 106050, DOI:10.1016/j.cemconres.2020.106050.
- [61] Pouhet R., Cyr M., Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes. *Constr. Build Mater.*, 2016, 120: 150–160, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.061.
- [62] Boonjaeng S., Chindaprasirt P., Pimraksa K., Lime-calcined clay materials with alkaline activation: phase development and reaction transition zone. *Appl. Clay Sci.*, 2014, 95: 357–364, DOI:10.1016/j.clay.2014.05.002.
- [63] Ruan S. i in., Solidification of waste excavation clay using reactive magnesia, quicklime, sodium carbonate and early-age oven curing. *Constr. Build Mater.*, 2020, 258: 120333, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.120333.
- [64] Piech J., *Piece ceramiczne i szklarskie*, AGH [Akademia Górniczo-Hutnicza] Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2001, 83-149.
- [65] Kurdowski W., Kilka uwag o piecach wapienniczych, *CWB – Special Issue*, 2004, 33-45.
- [66] Gonzalez R.S., Flamant G., Technical and economic feasibility analysis of using concentrated solar thermal technology in the cement production process: hybrid approach—a case study. *J. Sol. Energy Eng.*, 2014, 136:2, DOI:10.1115/ES2013-18143.
- [67] Abanades S., André L., Design and demonstration of a high temperature solar-heated rotary tube reactor for continuous particles calcination. *Appl. Energy*, 2018, 212: 1310–1320, DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.01.019.
- [68] Marxer D. i in., Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency. *Energy & Environ. Sci.*, 2017, 10(5): 1142–1149, DOI: 10.1039/c6ee03776c.
- [69] Makul N., Rattanadecho P., Agrawal D.K., Applications of microwave energy in cement and concrete—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, 37: 715–733, DOI:10.1016/j.rser.2014.05.054.
- [70] Reinosa J.J., i in., A step ahead on efficient microwave heating for kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 2019, 168: 237–243, DOI:10.1016/j.clay.2018.11.001.
- [71] Burman T., Engvall J., Evaluation of usage of plasma torches in cement production. *Masters Thesis*, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden 2019.

- [72] Cao Y., Wang Y., Zhang Z., Ma Y., Wang H., Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials. *Composites Part B Engineering*, 2021, 211(1): 108636, DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108636.
- [73] Teklay A., i in., Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. *Appl. Clay Sci.*, 2015, 103: 10–19, DOI:10.1016/j.clay.2014.11.003.
- [74] Khadilkar A., Rozelle P.L., Pisupati S.V., Models of agglomerate growth in fluidized bed reactors: Critical review, status and applications. *Powder Technol.*, 2014, 264: 216-228, DOI:10.1016/j.powtec.2014.04.063.
- [75] Scala F., Salatino P., Dolomite attrition during fluidized-bed calcination and sulfation. *Combust Sci. Technol.*, 2003, 175: 2201-2216.
- [76] Zhang W., A Review of Techniques for the Process Intensification of Fluidized Bed Reactors. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2009, 17: 688-702, DOI:10.1016/S1004-9541(08)60264-5.
- [77] Zeng X., i in., Extraction of vanadium from stone coal by roasting in a fluidized bed reactor. *Fuel* 2015, 142: 180-188.
- [78] Li Y., Zhu T. Recovery of low grade haematite via fluidised bed magnetising roasting: investigation of magnetic properties and liberation characteristics. *Ironmak. Steelmak.*, 2012, 39: 112-120.
- [79] Shuai Y., Yuexin H., Yanjun L., Peng G., Jianwen Y., Effect of calcination temperature on activation behaviors of coal-series kaolin by fluidized bed calcination. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2018, 54(2): 590-600, DOI:10.5277/ppmp1862.
- [80] Kaczyńska, K.; Kaczyński, K.; Pełka, P. Calcination of Clay Raw Materials in a Fluidized Bed. *Materials*, 2021, 14: 3989, DOI:10.3390/ma14143989.
- [81] Gupta J.S., Rao A.V.R., Production of clay pozzolana by fluidized bed technique. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 1978, 37(4): 165–171.
- [82] Cao Z., i in., Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue, *Int. J. Miner. Process.*, 2016, 146: 23-28, DOI:10.1016/j.minpro.2015.11.008.
- [83] Raport wewnętrzny CEWAP sp. z o.o., luty 2017

- [84] Basu P., Fraser S.A., *Circulating fluidized bed boilers, design and operations*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [85] Bis Z., *Kotły Fluidalne teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2010.
- [86] Geldart D., *Powder Technology*, (1973), 7: 285-291.
- [87] PN-EN ISO 80000-4:2020-03 - *Wielkości i jednostki -- Część 4: Mechanika*.
- [88] Webb P.A., *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*. Micromeritics Instrument Corporation, 2001, 2(16): 1-16.
- [89] PN-EN ISO 18754:2022-10 *Ceramika wysokiej jakości (ceramika zaawansowana, techniczna ceramika zaawansowana) -- Oznaczanie gęstości i porowatości otwartej*.
- [90] Gajewski W.: *Opracowanie cząstkowe – paleniska fluidyzacyjne*. Politechnika Częstochowska, 1996.
- [91] Razumow I.M., *Fluidyzacja i transport pneumatyczny materiałów sypkich*, WNT, Warszawa, 1975.
- [92] *Praca zbiorowa (Gajewski W.), Ekologiczne aspekty przetwarzania energii, Ekspertyza Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN, UNI-SERVICE Sp. z o.o., Częstochowa, 1996.*
- [93] Chmielniak T. *Technologie energetyczne*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
- [94] Dziubiński M., Prywer J., *Mechanika płynów dwufazowych*, WNT, Warszawa, 2009.
- [95] Wyrwicki R., *Analiza deriwatograficzna skał ilastych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 1998.
- [96] Muntianu G. i in., *Hydrodynamic study of clay particles in fluidized bed*. *Journal of Engineering Studies and Research*, 2013, 19(2): 70-75, DOI:10.29081/jesr.v19i2.126.
- [97] PN-ISO 2591-1:2000 - *Analiza sitowa -- Metody z zastosowaniem sit kontrolnych z tkaniny z drutu i z blachy perforowanej*.
- [98] *Norma Branżowa, BN-65 6728-01, Kruszywa i wypełniacze, Analiza granulometryczna piasku*
- [99] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Butterworth-Heinemann, 1991.

- [100] Yamazaki R., Han N., Su Z., Jimbo G., Effect of chemisorbed water on bed voidage of high temperature fluidized bed. *Powder Technol.*, 1995, 84: 15–22.
- [101] Raso G., D'Amore M., Formisani B., Lignola P., The influence of temperature on the properties of the particulate phase at incipient fluidization. *Powder Technol.*, 1992 72: 71–76, DOI:10.1016/S0032-5910(92)85023-O.
- [102] Chapter 10 - Exergy analyses of drying processes and systems, (editors: Dincer I., Rosen M.A.) Elsevier, 2021, 211-240, DOI:10.1016/B978-0-12-824372-5.00010-5.
- [103] Emmanuel A.C., i in., Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience. *Indian Concr. J.*, 2016, 90:57–64
- [104] Xu J., Yang S., Ren Q., Yang G., Influence of coal ash characteristics on the pretreatment process of fluidized bed cement calcination, *Construction and Building Materials*, 2021, 303: 124531, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.124531.
- [105] Lisandy K.Y., i in., Prediction of unburned carbon and NO formation from low-rank coal during pulverized coal combustion: Experiments and numerical simulation, *Fuel*, 2016, 185: 478-490, DOI:10.1016/j.fuel.2016.08.026.
- [106] Pełka P., Erozja ziaren węgla spalanych w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2013.
- [107] Kaczyński K., Kaczyńska K., Pełka P., Analiza ubytku masy ziarna węgla w atmosferze utleniającej oraz obojętnej w zmiennej temperaturze panującej w komorze paleniskowej w dwufazowym przepływie z udziałem materiału inertnego, *Rynek Energii*, 2019 1(140): 87-97.
- [108] Prins W., Siemons R., Van Swaaij W.P.M., Radovanovic M., Devolatilization and ignition of coal particles in a two-dimensional fluidized bed. *Combustion and Flame*, 1989, 75(1): 57-79, DOI:10.1016/0010-2180(89)90087-4.
- [109] Wójcicki S., *Spalanie*, Wydaw. Nauk.-Techn., Warszawa, 1969.
- [110] Grammelis P., Margaritis N., Karampinis E., 2 - Solid fuel types for energy generation: Coal and fossil carbon-derivative solid fuels, Editor: Oakey J., *Fuel Flexible Energy Generation*, Woodhead Publishing, 2016, 29-58, DOI:10.1016/B978-1-78242-378-2.00002-X.
- [111] Bishnoi S., i in., Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: The Indian experience. *Indian Concrete Journal*, 2014, 7: 22-28.

- [112] Almenares R.S., i in., Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans, *Case Studies in Construction Materials*, 2017, 6: 225-232, DOI: 10.1016/j.cscm.2017.03.005.

SUMMARY

Presented doctoral dissertation, entitled „*Research on the possibilities of thermal enrichment of clay raw minerals in the fluidized bed*”, has an experimental character. In presented study an innovative solution of pre-preparing clay granules was used. The clay raw material came from Polish geological deposits accompanying lignite. The tested materials were varied in terms of chemical composition, moisture content and particle size.

In the first part of the study, a literature review was made, in which the properties of the clay raw materials were presented and the basic operations of clay mineral processing and methods of enriching the clay raw materials were discussed. Great attention was paid to the calcination of clay raw materials and their importance in the industry. In this place also process parameters and technologies used so far (muffle kiln, shaft kiln, rotary kiln) were described. The calcination temperature using mentioned technologies is approx. 1000°C. They are characterized by a long-lasting calcination process (even up to several hours) without guaranteeing complete combustion of coal accompanying clay raw materials. Due to difficulties in temperature control, recrystallization and formation of a new stable phase (mullite, cristobalite, etc.) may occur, leading to a decrease in the reactivity of the calcined product. Among the new technologies for the calcination of clay raw materials, the following were characterized: solar calciners, microwave calcination, plasma calcination, and flash calcination however, these methods have many limitations in the implementation on a large scale. An alternative method of calcining clay raw materials in a fluidized bed, which offers many advantages over other techniques, were demonstrated.

The presented state of knowledge and practical needs, in the field of calcination of clay raw materials, allowed for the formulation presented doctoral dissertation theses:

1. The use of fluidized bed technology enables the calcination of enriched granulates and give the possibility of regulating the chemical composition and standardization of products for the needs of the recipient.
2. The use of fluidized bed technology in the calcination of clay raw materials allows for reducing the energy consumption of the process resulting from lowering the firing temperature from about 1000°C (in the technologies used so far) to 850°C and even

lower (750 and 650°C) while maintaining a high degree of calcination throughout the volume material.

3. Obtaining a stable, fixed fluidized bed is determined by the properties of the clay material, its particle size and moisture content.

4. Calcination of clay raw materials in fluidized bed conditions requires much shorter time than the process taking place in a rotary and shaft kiln.

5. During fluid bed calcination, carbon-organic impurities are completely burnt out, allowing them to be used to support energetic calcination process.

6. It is possible to use coal fuel for calcination process in a fluidized bed reactor.

7. The use of coal fuel in a fluidized bed reactor requires the appropriate selection of the type of fuel, as well as its prior preparation for the process.

The research part of the work consisted of two stages. In the first stage, experimental studies were carried out on the possibility of calcining clay material in a fluidized bed. The scope of work included determining the characteristics of the research material (technical analysis, chemical analysis, particle size distribution analysis) and determining the parameters of the fluidization process. Then, experimental studies of the fluidization process of selected materials for calcination at ambient temperature were carried out. The obtained results constituted the basis for undertaking basic research on the calcination of materials in a fluidized bed reactor. After establishing the assumed calcination process conditions (temperature, fluidization velocity, calcination time), calcination tests of clay raw materials in the fluidization process were carried out and then the verification of the calcination process was done, i.e.: determination of the loss on ignition and the degree of calcination, and comparison of the particle distribution of the charge material and the calcination product.

The second stage was devoted to experimental studies of fluidized bed calcination in a coal fueled reactor. An analysis of the influence of: the type of coal, its particle size and its mass share in the raw granulate on the calcination process and the final product of the process, was undertaken. During the tests two types of coal fuel were used : hard coal type 31.2 and anthracite. The initial temperature in the reactor chamber during the calcination tests was 850°C. The fluid bed calcination time was set at 10 min. In order to determine the amount of fuel required for the calcination

process: a technical and elemental analysis of coal and calculations of the heat demand for the calcination process in the reactor were performed, and on its basis the minimum demand for fuel in the tested process was calculated. The calcination and verification tests of the the calcination process were performed.

The performed tests indicate that the calcination of various high-alumina clay granules in fluidized conditions was possible while maintaining the appropriate particle-size distribution of the material in the range of 0.25 to 3.0 mm. Granules <0.25 mm were exhausted in the fluidized bed process with post-reaction gases, while the granulates with a significant share of particles >3 mm did not form a stable fluidized phase. It was found that the moisture content of the particles can affect their behavior during fluidization. Very good results of the calcination process for granulates with <5% moisture, were obtained. The process of calcination of the tested clay granulates in a fluidized bed was possible in the temperature range of 650-850 °C while maintaining a high degree of calcination. Calcination in the fluidized bed was not change the chemical composition of the tested clays, and the carbon contained in the clay was completely burnt out. It was found that coal fuels can be used in the process of fluid bed calcination of clay materials. The key, however, was the particle distribution of fuels. Coal particles <0.75 mm can be exhausted from the reactor chamber causing energy deficit of the process and increasing the loss of incomplete combustion. However, the time needed to completely burn particles >1.6 mm was too short. As a result, there was a carbon residue in the final product, which disqualifies the product. During the fluid bed calcination process, the clay granulate was fragmented for two reasons. The first was the process of abrasion of its outer surface, as a result of the interaction of granulate particles of clay material, and the second was mechanical impact and rapid dehydration and dehydroxylation processes, which in turn leads to the disintegration of granulate particles.

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska pt. „*Badania możliwości termicznego wzbogacania minerałów ilastych w warstwie fluidalnej*”, ma charakter eksperymentalny.

W badaniach wykorzystano nowatorskie rozwiązanie polegające na wcześniejszym przygotowaniu surowego materiału ilastego do postaci granulatu o zróżnicowanym składzie chemicznym i rozkładzie ziarnowym. Surowiec ilasty pochodził z polskich pokładów geologicznych towarzyszących węglu brunatnemu.

W pierwszej części pracy dokonano przeglądu literatury, gdzie przedstawiono charakterystykę surowców ilastych, omówiono podstawowe operacje przeróbki kopalin ilastych i metody wzbogacania surowców ilastych. Najwięcej uwagi poświęcono kalcynacji surowców ilastych oraz jej znaczeniu w przemyśle. Opisane zostały parametry procesu oraz dotychczas wykorzystywane technologie (piece muflowe, szybowe i obrotowe). Temperatura kalcynacji przy wykorzystaniu tych technologii wynosi ok. 1000°C. Charakteryzują się długim czasem procesu kalcynacji (nawet do kilku godzin) nie gwarantując przy tym całkowitego spalenia węgla towarzyszącego surowcom ilastym. Ze względu na trudności w kontroli temperatury może dochodzić do rekrystalizacji i tworzenia nowej stabilnej fazy (mulit, krystobalit itp.) prowadząc do zmniejszenia reaktywności produktu kalcynowanego. Wśród nowych technologii kalcynacji surowców ilastych scharakteryzowano: kalcynatory słoneczne, kalcynację mikrofalową, kalcynację przy użyciu plazmy oraz kalcynację błyskawiczną, niemniej jednak metody te posiadają wiele ograniczeń we wdrożeniu na szeroką skalę. Wskazano alternatywny sposób kalcynacji surowców ilastych w złożu fluidalnym, który wykazuje wiele zalet względem pozostałych technologii.

Przedstawiony stan wiedzy oraz praktyczne potrzeby w zakresie procesu kalcynacji surowców ilastych pozwoliły na sformułowanie tez niniejszej rozprawy doktorskiej:

3. Wykorzystanie technologii fluidalnej umożliwia kalcynowanie granulatów wzbogaconych, dając możliwość regulowania składu chemicznego i standaryzacji produktów na potrzeby odbiorcy.
4. Zastosowanie technologii fluidalnej w procesie kalcynacji surowców ilastych pozwala na obniżenie energochłonności procesu wynikającej z obniżenia

temperatury wypalania z około 1000°C w dotychczas stosowanych technologiach do 850°C, a nawet niżej (750 i 650°C) przy zachowaniu wysokiego stopnia kalcynacji w całej objętości materiału.

8. Uzyskanie stabilnego, ustalonego złoża fluidalnego determinowane jest właściwościami materiału ilastego, jego uziarnieniem i zawartością wilgoci.
9. Kalcynacja surowców ilastych w warunkach fluidalnych wymaga znacznie krótszego czasu w stosunku do czasu procesu zachodzącego w piecu obrotowym i szybowym.
10. Podczas kalcynacji fluidalnej następuje całkowite wypalenie zanieczyszczeń węglowo-organicznych, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie ich do wspomagania energetycznego procesu kalcynacji.
11. Możliwe jest zastosowanie paliwa węglowego do procesu kalcynacji w reaktorze fluidalnym.
12. Zastosowanie paliwa węglowego w reaktorze fluidalnym wymaga odpowiedniego doboru rodzaju paliwa, a także jego wcześniejszego przygotowania do procesu.

Część badawcza pracy składała się z dwóch etapów. W etapie pierwszym przeprowadzono badania eksperymentalne możliwości kalcynowania materiału ilastego w warstwie fluidalnej. Zakres prac obejmował określenie charakterystyki materiału badawczego (analizę techniczną, analizę chemiczną, analizę rozkładu ziarnowego) oraz oznaczenie parametrów procesu fluidyzacji. Następnie przeprowadzono badania eksperymentalne procesu fluidyzacji wybranych do kalcynacji materiałów w temperaturze otoczenia. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę do podjęcia badań zasadniczych kalcynacji materiałów w reaktorze fluidalnym. Po ustaleniu założonych warunków procesowych kalcynacji (temperatury, prędkość fluidyzacji, czasu kalcynacji), przeprowadzono badania kalcynacji surowców ilastych w procesie fluidyzacji, a następnie wykonano badania weryfikujące proces kalcynacji tj.: wyznaczenie straty prażenia i stopnia kalcynacji oraz porównanie rozkładu ziarnowego materiału wsadowego i produktu kalcynacji.

Drugi etap poświęcono badaniom eksperymentalnym kalcynacji fluidalnej w reaktorze zasilanym paliwem węglowym. Podjęto się analizy wpływu: rodzaju węgla, jego uziarnienia oraz jego udziału masowego w surowym granulacie na proces kalcynacji i uzyskany produkt końcowy procesu. Podczas badań wykorzystano dwa

rodzaje paliwa węglowego: węgiel kamienny typ 31.2 (płomienny) oraz antracyt. Temperatura początkowa w komorze reaktora podczas badań kalcynacji wynosiła 850°C. Czas kalcynacji fluidalnej ustalono na 10 min. W celu wyznaczenia wymaganej do procesu kalcynacji ilości paliwa wykonano analizę techniczną i elementarną węgla, przeprowadzono obliczenia zapotrzebowania na ciepło do procesu kalcynacji w reaktorze, a na jego podstawie obliczono minimalne zapotrzebowania na paliwo w badanym procesie. Przeprowadzono badania kalcynacji i wykonano badania weryfikujące proces kalcynacji.

Przeprowadzone badania wskazują, że kalcynowanie różnych wysokoglinowych granulatów ilastych, w warunkach fluidalnych jest możliwe przy zachowaniu odpowiedniego rozkładu ziarnowego materiału w zakresie od 0,25 do 3,0 mm. Granulaty <0,25 mm są w procesie fluidalnym wywiewane z gazami poreakcyjnymi, granulaty o znacznym udziale ziaren >3 mm nie tworzą trwałej fazy fluidalnej. Stwierdzono, iż zawartość wilgoci w cząstkach może wpływać na ich zachowanie podczas fluidyzacji. Bardzo dobre wyniki procesu kalcynacji otrzymano dla granulatów <5% wilgotności. Proces kalcynacji badanych granulatów ilastych w warstwie fluidalnej jest możliwy w zakresie temperatur 650-850°C przy zachowaniu wysokiego stopnia kalcynacji. Kalcynowanie w warstwie fluidalnej nie wpływa na zmianę składu chemicznego badanych itów, a zawarty w ile węgiel ulega całkowitemu wypaleniu. Stwierdzono, iż paliwa węglowe mogą być stosowane w procesie kalcynacji fluidalnej materiałów ilastych. Kluczowy jednak jest rozkład ziarnowy paliw. Ziarna węgla <0,75 mm mogą być wywiewane z komory reaktora powodując deficyt energetyczny procesu oraz powiększając stratę niecałkowitego spalania. Natomiast czas potrzebny do całkowitego spalania ziaren >1,6 mm jest zbyt krótki. Powoduje to, iż w produkcji końcowym występuje pozostałość węglowa, która dyskwalifikuje produkt. Podczas procesu kalcynacji fluidalnej granulat ilasty ulega rozdrobnieniu z dwóch powodów. Pierwszym jest proces ścierania jego powierzchni zewnętrznej w wyniku wzajemnego oddziaływania ziaren granulatów materiału ilastego, a drugim mechaniczne oddziaływanie oraz gwałtowne zachodzenie procesów dehydratacji i dehydroksylacji, co w konsekwencji prowadzi do dezintegracji ziaren granulatów.