



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 113196

(13) C2

(51) МПК

C04B 7/24 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 09333

(22) Дата подання заявки: 28.01.2013

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 26.12.2016

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12152942.4

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 27.01.2012

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: ЕР

(41) Публікація відомостей про заявку: 10.12.2014, Бюл.№ 23

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.12.2016, Бюл.№ 24

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/ЕР2013/051577, 28.01.2013

(72) Винахідник(и):

Схон Йоріс (BE),
ван дер Хейден Люк (BE)

(73) Власник(и):

СІМЕНТЕРІ СБР,
Chaussée de la Hulpe 185, B-1170 Bruxelles,
Belgium (BE)

(74) Представник:

Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр.
№115

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:

ETEX GROUP: Fibercemrnt-recycling – from the grave back to the cradle. – Global cement magazine. – October 2010. – PP. 12-16
JP 2006175355 A, 06.07.2006
US 2005066860A1, 31.03.2005
DE 4330551 A1, 16.03.1995
US 5096692 A, 17.03.1992

(54) ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНІЧНОГО ВОЛОКНИСТОГО ЦЕМЕНТУ ЯК ВИХІДНОГО МАТЕРІАЛУ У ВИГОТОВЛЕННІ ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

(57) Реферат:

Волокнистий цементний матеріал, який містить органічні волокна, використовується як додатковий вихідний матеріал для виготовлення цементного клінкеру. Цементний клінкер виготовляють у системі, яку складають циклонна теплообмінна башта (11) і обертова барабанна випалювальна піч (15). Циклонна теплообмінна башта (11) включає циклони (1-5) і попередній випалювальний блок (10), у якому згоряє паливо, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту теплом. Вихідне клінкерне борошно проходить через циклонну теплообмінну башту й попередньо нагрівається. За допомогою згоряння палива в попередньому випалювальному блоці (10) у циклонній теплообмінній башті утворюється гаряча зона, у якій випалюється вихідне клінкерне борошно. Щоб мати можливість введення підвищених кількостей волокнистого цементного матеріалу, не приводячи до надмірно високого сумарного вмісту органічного вуглецю у відпрацьованих газах і/або не приводячи до відкладання органічної речовини на внутрішніх стінках циклонної теплообмінної башті (11), волокнистий цементний матеріал, що включає органічні волокна і має вміст неорганічного матеріалу, який складає щонайменше 80 % сухої маси, додається у формі сухого порошку у вищезгадану гарячу зону, зокрема у попередній випалювальний блок (10), для нагрівання протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800 °C.

UA 113196 C2

Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід, загалом, стосується виготовлення цементного клінкеру, у якому використовується волокнистий цементний матеріал, що містить органічні волокна, як вихідний матеріал, на доповнення до традиційних вихідних матеріалів, які використовуються для виготовлення цементного клінкеру. Цементний клінкер виробляється в системі, яку складають циклонна теплообмінна башта й обертова барабанна випалювальна піч. Циклонна теплообмінна башта включає циклонні теплообмінники й попередній випалювальний блок, у якому згоряє паливо, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту теплом. Обертова барабанна випалювальна піч нагрівається за допомогою додаткового палива, яке виробляє полум'я на кінці обертової барабанної випалювальної печі. Вихідне клінкерне борошно проходить через циклонну теплообмінну башту й попередньо нагрівається. За допомогою згоряння палива в попередньому випалювальному блоці в циклонній теплообмінній башті утворюється гаряча зона, у якій вихідне клінкерне борошно нагрівається до температури, яка складає щонайменше 800 °C, для випалювання вихідного клінкерного борошна. Нагріте й випалене вихідне клінкерне борошно надходить із циклонної теплообмінної башти в обертову барабанну випалювальну піч, у якій вихідне клінкерне борошно додатково нагрівається й плавиться, і розплавлене вихідне клінкерне борошно потім охолоджується, утворюючи цементний клінкер.

Рівень техніки

У червні 2005 р. Всесвітня підприємницька рада по сталому розвитку визначила п'ять основних показників ефективності відносно Ініціативи по сталому розвитку цементної промисловості (Damtoft J. S. і інші). Дані показники поширюються на різноманітні предмети, такі як економія енергії й збільшення використання альтернативних вихідних матеріалів, а також скорочення викидів CO₂, які стають основними проблемами сталого розвитку більшості компаній (Mikulcis H. і інші). Високі температури, які потрібні для досягнення оптимальної реакційної здатності в клінкерних випалювальних печах і складають, як правило, приблизно 1500°C, приводять до високого споживання енергії. Вихідне клінкерне борошно присутнє в тонкодисперсній формі, що підлягає плавленню для одержання рідкої фази, у якій здійснюються процеси спікання. У сучасних процесах необхідна енергія забезпечується в процесі горіння традиційного й альтернативного вуглеводневого палива, а також регенованих горючих матеріалів. Незважаючи на значні викиди CO₂, пов'язані зі згорянням цих горючих матеріалів, викиди CO₂ відбуваються, головним чином, внаслідок використання вапняку як основного вихідного матеріалу для клінкеру. Вапняк, який складається, у першу чергу, з CaCO₃, вивільняє CO₂ у процесі декарбонізації, забезпечуючи CaO як основний компонент, який містить аліт (3CaO•SiO₂), беліт (2CaO•SiO₂), алюмінат (3CaO•Al₂O₃) і ферит (4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃), що являють собою основні фази клінкеру.

У хімічній промисловості вже ствердилося використання альтернативних видів палива на основі перероблених енергоємних матеріалів або енергоємних нетоварних побічних продуктів, наприклад, хімічних процесів. Наприклад, патент США № 5614016 від 1997 р. компанії F. L. Smidth & Co. A/S (Данія) і патентна заявка США № 2007/0122762 A1 від 2007 р. компанії Buzzi Unicem (США) описують використання декількох видів відходів, що є практично повністю спаленими й екзотермічними, переважно шини й пластмаси, які змішують з вихідним матеріалом і направляють на стадію попереднього випалювання в процесі виробництва цементного клінкеру.

З іншого боку, використання альтернативних вихідних матеріалів на основі регенованих матеріалів як заміни вапняку здійснюється не настільки часто. Проте, заміна вапняку могла б скоротити до мінімального рівня розробки відкритим способом і поліпшити стан навколишнього середовища за допомогою економії енергії, а також знизити викиди CO₂ за допомогою використання джерела CaO, що не містить вуглецю.

Патентна заявка США № 2005/0066860 A1 від 2005 р. (Logan T.J., США) описує як використовуються суміші органічних відходів (переважно осад стічних вод) і мінеральні побічні продукти (переважно побічні продукти згоряння вугілля, такі як летка зола, топкова зола, зола псевдозрідженного шару, котельна зола й побічні продукти десульфурізації відхідних газів) у процесі виробництва цементу, у тому числі як паливо й у комбінації з вихідним матеріалом у випалювальній печі. Вміст неорганічного матеріалу складає приблизно від 25 до 75 мас. %. Дана суміш використовується як вихідний матеріал у кількості, що складає від 10 до 50 мас. % відносно сумарної маси вихідного матеріалу. Тут не згадується ні волокнистий цементний матеріал, ні спосіб виготовлення цементного клінкеру.

Використання волокнистого цементного матеріалу, у якому волокна являють собою не органічні волокна, а азбестові волокна, у виготовленні цементного клінкеру, описане в статті "Зв'язані цементом азбестові вироби, які успішно утилізуються й переробляються в процесі

випалювання клінкеру", журнал ZKG International, видавництво Bauverlag B. V. (Гютерсло, Німеччина), т. 48, № 11 від 01 січня 1995 р. Нарізані азбестоцементні листи піддавалися тонкому подрібнюванню до частинок, розміри яких відповідали вихідному цементному борошну. Азбестоцементне борошно вводили в полум'я обертової випалювальної печі через внутрішню трубу багатоканального пальника в кількості, що відповідає 2 % вихідного борошна, яке надходить у випалювальну піч. Внаслідок дуже високої температури, що складає більше ніж 1600 °C, компоненти азбесту розкладаються. Крім того, ніякі азбестові волокна не можуть бути виявлені в суміші відпрацьованого газу і пилу. Недолік такого способу розкладання полягає в тому, що теплообмінні властивості циклонної теплообмінної башти не використовуються для попереднього нагрівання азбестоцементного матеріалу, і в результаті цього збільшується споживання енергії випалювальної печі, зокрема, коли потрібне використання азбестових волокон у підвищених кількостях. По суті, у полум'ї обертової випалювальної печі певна максимальна температура повинна досягатися в процесі виробництва клінкеру, у той час як додавання відносно холодного азбестоцементу в цю зону випалювальної печі знижує температуру в даній зоні максимальної температури.

Щоб запобігти тонкому подрібнюванню волокнистого цементного матеріалу, зокрема азбестоцементного матеріалу, міжнародна патентна заявка WO 98/02392 пропонує тільки дроблення волокнистого цементного матеріалу, щоб одержувався зернистий матеріал, який містить більші частинки й може надходити через впускний завантажувальний кінець в обертову випалювальну піч. Внаслідок високої температури, що складає приблизно 800 °C на даному впуску, ніякі азбестові волокна, що не розклалися, не можуть виходити з випалювальної печі.

Спосіб, у якому органічний волокнистий цементний матеріал використовується як вихідний матеріал у виготовленні цементного клінкеру в процесі виробництва цементу як додаткове джерело вихідного матеріалу, що складає аж до 2 мас. % відносно сумарної маси борошна, описаний у статті в журналі Global Cement Magazine, жовтень 2010 р., С. 12-16. Тут описано, що волокнистий цементний матеріал надходить у бункер, звідки він надходить у живильник млина вихідного клінкерного борошна, тобто він змішується й переробляється разом із традиційним клінкерним борошном. При вищезгаданій концентрації, що складає 2 мас. %, був зроблений висновок, що якість клінкеру як і раніше відповідає всім вимогам якості, зокрема відносно кількостей Al, Si, Ca, Fe і меншою мірою відносно Mg, K, Na і S, і викиди в атмосферу з димової труби випалювальної печі як і раніше відповідають усім граничним рівням викидів, які вимагаються дозволом на експлуатацію. Перевага даного способу полягає в тому, що за допомогою введення відходів органічного волокнистого цементу у вихідні клінкерні матеріали перед їх подрібнюванням для виготовлення вихідного клінкерного борошна органічний волокнистий цементний матеріал також попередньо нагрівається в циклонній теплообмінній башті (яка нагрівається пічним газом, який виходить із обертової випалювальної печі, і при цьому утилізується відповідне тепло), таким чином, що відходи волокнистого цементу додаються таким же енергетично ефективним способом, як інші вихідні матеріали, через впуск в верхній частині циклонної теплообмінної башти.

Однак дана заявка описує ефекти використання більших кількостей рекуперованих органічних волокнистих цементних матеріалів як альтернативного вихідного матеріалу для виготовлення портландцементного клінкеру й, крім того, описує можливі граничні умови й/або обмеження. Зокрема, виявляється, що при додаванні підвищених кількостей органічного волокнистого цементного матеріалу у вихідне клінкерне борошно або безпосередньо в обертову випалювальну піч утворюються органічні сполуки, які збільшують сумарний вміст органічного вуглецю (ТОС) у відпрацьованих газах від установки для виробництва клінкеру і/або які можуть осаджуватися на внутрішніх стінках циклонної теплообмінної башти (попереднього нагрівника).

Суть винаходу

Задача даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати спосіб виготовлення цементного клінкеру в процесі виробництва цементу з використанням органічного волокнистого цементу як додаткового джерела вихідного матеріалу, таким чином, що цементний клінкер можна виготовляти на основі більше ніж 2 мас. % органічного волокнистого цементного матеріалу відносно сумарної маси вихідного матеріалу (тобто вихідного клінкерного борошна й органічного волокнистого цементного матеріалу), не погіршуючи якість клінкеру, не збільшуючи викиди в атмосферу й не роблячи закупорювання/засмічення циклонної теплообмінної башти.

Автори даного винаходу виявили, що органічний волокнистий цемент можна використовувати як додатковий вихідний матеріал для виготовлення цементного клінкеру, зокрема для виготовлення портландцементного клінкеру, причому цементний клінкер виробляється в системі, яку складають циклонна теплообмінна башта, що має циклонні

теплообмінники й попередній випалювальний блок, у якому згоряє паливо, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту теплом, й обертова барабанна випалювальна піч, яка має щонайменше один завантажувальний кінець і яка нагрівається за допомогою додаткового палива. У даній системі вихідне клінкерне борошно проходить через циклонну теплообмінну башту й попередньо нагрівається, паливо згоряє у вищезгаданому попередньому випалювальному блоці, утворюючи гарячу зону в циклонній теплообмінній башті, у якій вихідне клінкерне борошно нагрівається до температури, що складає щонайменше 800 °C, і піддається випалюванню, а потім нагріте й випалене вихідне клінкерне борошно надходить із циклонної теплообмінної башти через завантажувальний кінець обертової барабанної випалювальної печі в дану обертову барабанну випалювальну піч, у якій вихідне клінкерне борошно додатково нагрівається й плавиться, і розплавлене вихідне клінкерне борошно потім охолоджується, утворюючи цементний клінкер. Щоб мати можливість використання підвищених кількостей органічного волокнистого цементного матеріалу як додаткового вихідного матеріалу, зокрема кількостей, що складають більше ніж 2 мас. % волокнистого цементного матеріалу відносно сумарної маси вихідного матеріалу, автори даного винаходу виявили, що органічний волокнистий цементний матеріал слід додавати у вихідне клінкерне борошно в гарячій зоні, яка утворюється за допомогою горіння в попередньому випалювальному блоці, і його слід нагрівати в цій гарячій зоні протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800 °C.

Органічний волокнистий цементний матеріал переважно додається у формі сухого порошку. У даному описі термін "сухий" означає, що матеріал повинен бути щонайменше відносно сухим, тобто він повинен бути щонайменше висушеним на повітрі або він повинен містити, зокрема, менше ніж 15 мас. %, більш конкретно менше ніж 10 мас. % води (не включаючи фізично зв'язану воду, але не хімічно зв'язану воду) відносно сумарної маси матеріалу. Щонайменше 90 мас. % частинок порошкоподібного волокнистого цементного матеріалу повинні мати розмір, що складає переважно менше ніж 500 мкм, переважно менше ніж 200 мкм і найбільш переважно менше ніж 100 мкм (таким чином, що щонайменше 90 мас. % цих частинок проходять через сито, що має отвори даного розміру).

У даній заявці буде додатково представлено, що органічний волокнистий цементний матеріал представляє інтерес як кандидат для переробки, навіть у кількостях, що складають більше ніж 50 мас. % відносно сумарної маси вихідного матеріалу, і що його можна використовувати як додатковий вихідний матеріал для виготовлення клінкеру, зокрема для виготовлення портландцементного клінкеру. Очікуване зменшення викидів CO₂, а також можлива економія енергії повинні здійснювати позитивний вплив на стійкість виготовлення цементного клінкеру, зокрема виготовлення портландцементного клінкеру.

Докладний опис винаходу

Далі цей винахід буде докладно описаний стосовно конкретних варіантів здійснення даного винаходу. Слід розуміти, що описані варіанти здійснення призначені виявляти як ілюстративні приклади і таким чином, що цей винахід не обмежується даними прикладами.

Згідно з першим аспектом, даний винахід пропонує спосіб виготовлення цементного клінкеру в системі, яку складає циклонна теплообмінна башта, за якою іде обертова барабанна випалювальна піч. Циклонна теплообмінна башта включає множину циклонів (як правило щонайменше 4 або навіть щонайменше 5) і попередній випалювальний блок, у якому згоряє паливо, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту теплом (на доповнення до тепла, яке забезпечує газ, що надходить із обертової барабанної випалювальної печі й/або з пристрою, що охолоджує клінкер, зокрема, такого як колосниковий холодильник), щоб здійснювати щонайменше часткове випалювання вихідного клінкерного борошна. Обертова барабанна випалювальна піч має щонайменше один завантажувальний кінець і нагрівається за допомогою додаткового палива, яке виробляє полум'я на випускному кінці обертової барабанної випалювальної печі. У даному способі виготовлення клінкеру вихідне клінкерне борошно проходить через вищезгадану циклонну теплообмінну башту для попереднього нагрівання цього клінкерного борошна таким чином, що розмір обертової барабанної випалювальної печі й енергію, що витрачається нею, можна зменшувати значною мірою в порівнянні із системами без попереднього нагрівника, зокрема, у порівнянні з так званими вологими випалювальними печами або довгими сухими випалювальними печами. За допомогою згоряння вищезгаданого палива в попередньому випалювальному блоці в циклонній теплообмінній башті утворюється додаткова гаряча зона, у якій вихідне клінкерне борошно нагрівається до температури, що складає щонайменше 800°C, і піддається випалюванню. Дане випалювання забезпечує щонайменше декарбонізацію карбонатів у вихідному клінкерному борошні таким чином, що переважно відбувається декарбонізація (перетворення в CO₂ і відповідні оксиди) щонайменше

90 % карбонатів у вихідному клінкерному борошні. Оскільки для декарбонізації карбонатів у вихідному клінкерному борошні потрібна велика кількість енергії, присутність такого попереднього випалювального блока дозволяє додатково зменшити довжину й енергію, що витрачається, обертової барабанної випалювальної печі. Нагріте й випалене вихідне клінкерне борошно, яке нагрівається й випалюється в циклонній теплообмінній башті, надходить із цієї циклонної теплообмінної башти через завантажувальний кінець обертової барабанної випалювальної печі в дану обертову барабанну випалювальну піч. У даній випалювальній печі вихідне клінкерне борошно додатково нагрівається й плавиться, більш конкретно, у рідинній зоні випалювальної печі, де вихідне клінкерне борошно присутнє в рідкій фазі, у якій відбуваються процеси спікання, і розплавлене вихідне клінкерне борошно потім охолоджується, утворюючи цементний клінкер. Виробляючи клінкер системи, які включають попередній випалювальний блок, як у способі згідно з даним винаходом, являють собою так звані випалювальні печі, які можуть бути присутніми як вбудовані в лінію випалювальні печі (ILC) або окремі від лінії випалювальні печі (SLC).

Згідно з даним винаходом, волокнистий цементний матеріал, що містить органічні волокна (тобто органічний волокнистий цементний матеріал), додається у вищезгадане вихідне клінкерне борошно в гарячій зоні, яка утворюється за допомогою згоряння в попередньому випалювальному блоці, і нагрівається в цій гарячій зоні протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800°C. В результаті такого швидкого нагрівання до такої високої температури, як буде показано далі, органічний матеріал швидко (тобто протягом декількох секунд) розкладається й перетворюється на CO₂ без викидів сумарного органічного вуглецю (TOC) у небажаних кількостях.

У контексті даної заявки, коли згадується органічний волокнистий цементний матеріал або волокнистий цементний матеріал, який включає органічні волокна, дане згадування поширюється на широку різноманітність композитних матеріалів, включаючи щонайменше (i) портландцемент, як правило портландцемент CEM I, (ii) деякий мінеральний наповнювач, такий як вапнякове борошно й необов'язково тонкодисперсний пуцолан, наприклад конденсований тонкодисперсний діоксид кремнію (далі сумарний вміст (i) і (ii) називається терміном "вміст неорганічного матеріалу у волокнистому цементному матеріалі"), і (iii) органічні волокна або суміш декількох типів органічних волокон; як правило, вони являють собою волокна целюлози, полівінілового спирту (PVA) і поліпропілену (PP) (далі називаються терміном "вміст органічного матеріалу у волокнистому цементному матеріалі").

Целюлоза являє собою найпоширенішу органічну сполуку на Землі. Целюлоза складає приблизно 33 % усього рослинного матеріалу. Первинна структура целюлози являє собою лінійний полімер, ланки якого з'єднані одна з одною β-1-глікозидними зв'язками. Ступінь полімеризації може становити від 6000 до 8000 мономерних ланок, але у волокнистому цементі ступінь полімеризації зменшується до 2000 внаслідок присутності луку з портландцементу. Що стосується механізму термічного розкладання целюлози, поки не виявлений вирішальний доказ, але точно відомо, що вивільняються чотири компоненти: ангідроцелюлоза, смола (леткі компоненти, наприклад левоглюкозан), деревне вугілля (карбонізовані тверді компоненти) і газу (CO, CO₂ і CH₄). Механізм Бройдо-Шафізаде (Broido-Shafizadeh) являє собою загальноприйнятий як найбільш імовірний механізм реакції розкладання. На утворення кожного із чотирьох компонентів впливають атмосфера розкладання, швидкість нагрівання, присутність луку і т. д.

Полівініловий спирт (PVA) в інертній атмосфері характеризують дві температури, що чітко розрізняються, при яких у процесі нагрівання відбувається втрата маси. На ці температури впливає швидкість нагрівання, але при екстраполяції до швидкості нагрівання, що складає 0 °C/хв., ці температури можуть становити 380 °C і 470 °C для першого й другого піків втрати маси. На першій стадії відбувається дегідратація PVA і високомолекулярні одноланцюжкові полієни утворюються в реакціях розриву ланцюга/деполімеризації, у яких можуть вже утворюватися в невеликих кількостях ацетальдегід, ацетон і фуран. На другій стадії відбуваються наступні реакції розкладання, у яких вивільняються в більших кількостях ацетальдегід, оцтова кислота, ацетон і фуран, а також у реакціях циклізації Дільса-Альдера (Diels-Alder) можуть утворюватися ароматичні сполуки (наприклад, бензол). Механізм розкладання поліпропілену (PP) є дуже складним і змінюється залежно від таких факторів, як ступінь полімеризації, атмосфера розкладання, швидкість нагрівання, полімерна структура (ізотактична, синдіотактична, атактична) і т. д. Утворюючи довгий список можливі леткі продукти розкладання можуть утворюватися вже при температурі нижче 150 °C. Крім того, у реакціях розриву ланцюга/деполімеризації утворюються всі види полієнів, які при зменшенні ступеня полімеризації стають леткими й вивільняються в газовий потік випалювальної печі.

Було виявлено, що продукти термічного розкладання целюлози, PVA і PP не повною мірою розкладаються, коли вони набувають леткості при низькій температурі, коли вони додаються, наприклад змішуються, до звичайного вихідного матеріалу (борошна) і захоплюються газовим потоком, що надходить з протилежного кінця цементної випалювальної печі. Це викликає блокування циклонної теплообмінної башти й приводить до перевищуючих меж сумарного вмісту органічного вуглецю у викидах через димову трубу, особливо в способі згідно з переважними варіантами здійснення даного винаходу, де волокнистий цементний матеріал додається в кількості, що складає щонайменше 2 мас. %, переважно щонайменше 5 мас. % і переважніше щонайменше 10 мас. % відносно сумарної маси вихідного клінкерного борошна й волокнистого цементного матеріалу.

Знайдене рішення даної проблеми полягає в тому, щоб додавати волокнистий цементний вихідний матеріал у вихідне клінкерне борошно безпосередньо в гарячій зоні, яка утворюється за допомогою горіння в попередньому випалювальному блоці. У способі згідно з даним винаходом цементний клінкер виробляється в системі, яку складають циклонна теплообмінна башта, що має циклони й попередній випалювальний блок, у якому згоряє паливо, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту теплом, й обертова барабанна випалювальна піч, яка має щонайменше один завантажувальний кінець і яка нагрівається за допомогою додаткового палива. Вихідне клінкерне борошно проходить через вищезгадану циклонну теплообмінну башту й попередньо нагрівається, вищезгадане паливо згоряє у вищезгаданому попередньому випалювальному блоці, утворюючи гарячу зону в циклонній теплообмінній башті, у якій вихідне клінкерне борошно нагрівається до температури, що складає щонайменше 800 °C, і піддається випалюванню, а потім нагріте й випалене вихідне клінкерне борошно надходить із циклонної теплообмінної башти через завантажувальний кінець обертової барабанної випалювальної печі в дану обертову барабанну випалювальну піч, у якій вихідне клінкерне борошно додатково нагрівається й плавиться, і розплавлене вихідне клінкерне борошно потім охолоджується, утворюючи цементний клінкер. Згідно з даним винаходом, волокнистий цементний матеріал, що містить органічні волокна, додається у вищезгаданій гарячій зоні у вищезгадане вихідне клінкерне борошно й нагрівається у вищезгаданій гарячій зоні протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800 °C.

Внаслідок високої температури в даній гарячій зоні циклонної теплообмінної башти волокнистий цементний матеріал нагрівається в даній гарячій зоні протягом менше ніж 5 секунд (зокрема, від 1 до 5 секунд) або переважніше протягом менше ніж 2 секунди до температури, що складає щонайменше 800°C. Переважніше волокнистий цементний матеріал нагрівається в гарячій зоні до температури, що складає щонайменше 900°C, і це нагрівання відбувається, зокрема, також протягом менше ніж 5 секунд або навіть протягом менше ніж 2 секунди. Таким чином, майже повне термічне розкладання органічного матеріалу у волокнистому цементі досягається протягом декількох секунд, наприклад протягом від 1 до 10 секунд. Таким чином, органічна речовина піддається майже повному термічному розкладанню й перетворюється на CO₂ без викидів значних кількостей ТОС. Як правило, при використанні способу згідно з даним винаходом, щонайменше 85 % органічного матеріалу, присутнього у волокнистому цементному матеріалі, перетворюється на CO₂ у циклонній теплообмінній башті, зокрема у її попередньому випалювальному блоці, також протягом від 1 до 5 секунд при температурах, що складають щонайменше 800°C. Важливо, що кількість ТОС у викидах залишається в межах, встановлених законодавством тих областей, у яких працюють заводи по переробці цементного клінкеру.

Згідно з переважним варіантом здійснення, волокнистий цементний матеріал додається у вихідне клінкерне борошно в самому попередньому випалювальному блоці. Внаслідок горіння палива в даному попередньому випалювальному блоці, волокнистий цементний матеріал дуже швидко нагрівається до необхідної високої температури в даному попередньому випалювальному блоці.

Відповідно до наступного переважного варіанта здійснення, волокнистий цемент додається у формі сухого порошку у вищезгаданий вихідний клінкерний матеріал у вищезгаданій гарячій зоні. Переважно в циклонній теплообмінній башті утворюється висхідний газовий потік, у якому волокнистий цементний матеріал диспергується у вищезгаданій формі сухого порошку.

На практиці висхідний газовий потік утворюється в циклонній теплообмінній башті за допомогою одного або декількох витяжних вентиляторів зі штучною тягою, які встановлені зверху циклонної теплообмінної башти. Таким чином, волокнистий цементний матеріал, який направляється у формі сухого порошку в дану циклонну теплообмінну башту, перетворюється в тонку дисперсію в даному газовому потоці, забезпечуючи тим самим майже моментальне перенесення тепла й, отже, швидке нагрівання волокнистого цементного матеріалу. На практиці потік газу через циклонну теплообмінну башту регулюється таким чином, що газ, який міститься

у висхідному газовому потоці, що проходить через попередній випалювальний блок, має тривалість знаходження, що складає щонайменше 2 секунди й переважно щонайменше 3 секунди, у даному попередньому випалювальному блоці. Внаслідок швидкого розкладання органічної речовини в порошкоподібному волокнистому цементному матеріалі, ніякі або майже ніякі органічні сполуки не випускаються із циклонної теплообмінної башти в газовий потік, що проходить через неї. Швидкість руху цього газового потоку є достатньо високою, оскільки вихідне клінкерне борошно повинно суспендуватися цим газовим потоком у циклонній теплообмінній башті. Таким чином, органічні сполуки, які утворюються в результаті розкладання органічної речовини, достатньо швидко уносяться цим газовим потоком, і, отже, потрібне їх швидке повне розкладання для уникнення надмірно високих рівнів ТОС у відпрацьованих газах.

Наступна перевага диспергування волокнистого цементного матеріалу у висхідному газовому потоці полягає в тому, що досягається інтенсивне перемішування з вихідним клінкерним борошном. Таким чином, однорідний потік матеріалу, який надходить в обортову випалювальну піч, є готовим для процесу утворення клінкеру, навіть у випадку додавання волокнистого цементного матеріалу у відносно великих кількостях. При введенні волокнистого цементного матеріалу в обортову випалювальну піч він не буде ефективно змішуватися з вихідним клінкерним борошном, і в результаті цього хімічні реакції утворення клінкеру не будуть здійснюватися належним чином або щонайменше оптимально. Крім того, волокнистий цементний матеріал не буде нагріватися достатньо швидко до необхідної високої температури, таким чином, що будуть утворюватися органічні сполуки, які видаляються дуже швидко за допомогою великої тяги газів, що видаляються витяжним вентилятором (вентиляторами) зі штучною тягою з випалювальної печі. У сучасних випалювальних печах, які витрачають мало енергії, вихідне клінкерне борошно завжди попередньо нагрівається в циклонній теплообмінній башті, й обортова барабанна випалювальна піч нагрівається тільки одним пальником на своєму кінці. Введення органічного волокнистого матеріалу в цей високотемпературний кінець обортової барабанної випалювальної печі для досягнення швидкого розкладання органічної речовини не являє собою належне рішення, оскільки для цього було б потрібне збільшення споживання енергії випалювальної печі, зокрема, при використанні органічних волокнистих матеріалів у підвищених кількостях (оскільки відсутнє попереднє нагрівання цих матеріалів, у результаті цього вони знижують температуру в зоні максимальної температури випалювальної печі), оскільки було б складним досягнення необхідного інтенсивного перемішування вихідних матеріалів і оскільки при короткій тривалості знаходження волокнистого цементного матеріалу у випалювальній печі не можуть бути здійснені всі хімічні/фізичні перетворення, які потрібні для одержання високоякісного клінкерного матеріалу.

Волокнистий цементний матеріал переважно піднімається висхідним газовим потоком, зокрема, коли даний порошкоподібний волокнистий цементний матеріал надходить у висхідний канал. Коли дрібна частинка потрапляє в такий висхідний газовий потік, у принципі, існують дві сили, які діють на дану частинку. Одна сила являє собою силу тяжіння (FG), а інша сила являє собою динамічну піднімальну силу (FW). Критична швидкість висхідного потоку газу, при якій частинка починає підніматися, може бути обчислена наступним чином:

$$V = (4 \times g \times d_p \times \rho_p / 3 \times c_w \times \rho_L)^{1/2}$$

де

g = сила тяжіння (9,815 м/с²);

d_p = діаметр частинки (м);

ρ_p = щільність частинки (кг/м³);

c_w = коефіцієнт тертя, що залежить від коефіцієнта форми частинок;

ρ_L = щільність газу у висхідному каналі (кг/м³).

Волокнистий цементний матеріал переважно подрібнюють, одержуючи частинки такого розміру, що вони піднімаються у висхідному газовому потоці, зокрема рухаються через висхідний канал у напрямку до нижніх циклонів.

Згідно з переважним варіантом здійснення, волокнистий цементний матеріал, який диспергується у формі сухого порошку в газовому потоці в циклонній теплообмінній башті, відділяється від цього газового потоку за допомогою щонайменше одного із циклонних теплообмінників і направляється цим циклонним теплообмінником у завантажувальний кінець обортової барабанної випалювальної печі.

Відповідно до наступного переважного варіанта здійснення, кисень направляється в циклонну теплообмінну башту в такій кількості, що після випалювання (тобто декарбонізації) вихідного клінкерного борошна й згоряння вищезгаданого палива в циклонній теплообмінній башті висхідний газовий потік містить щонайменше 2 об. % і переважно щонайменше 3 об. %

кисню. Це забезпечує практично повне згоряння палива, а також практично повне розкладання органічної речовини, яка міститься в органічному волокнистому цементному матеріалі.

Органічний волокнистий цементний матеріал являє собою не паливо, але вихідний матеріал. По суті, він має вміст неорганічного матеріалу, що складає щонайменше 80 % сухої маси, переважно щонайменше 85 % сухої маси й переважніше щонайменше 90 % сухої маси відносно сумарної сухої маси волокнистого цементного матеріалу.

Хоча волокнистий цементний матеріал має лише достатньо малий вміст органічної речовини, яка може виробляти енергію, коли вона розкладається в процесі екзотермічної реакції, було виявлено, що вироблена кількість енергії складає більше, ніж кількість енергії, необхідна для декарбонізації волокнистого цементного матеріалу, оскільки він містить, на відміну від традиційних вихідних клінкерних матеріалів, лише невелику кількість карбонатів (які утворюються в процесі природньої карбонізації цементних матеріалів). Таким чином, було виявлено, що даний органічний волокнистий матеріал можна ефективно додавати в зону циклонної теплообмінної башти, що має підвищену температуру (у її кінець, що знаходиться нижче по потоку), без збільшення споживання енергії даної циклонної теплообмінної башти. З іншого боку, потрібна менша кількість енергії. Крім того, за рахунок введення волокнистого цементного матеріалу в нижню частину циклонної теплообмінної башти, потрібне введення меншої кількості вихідного клінкерного борошна в її верхню частину і в результаті цього потрібний менший газовий потік, що зменшує споживання енергії витяжного вентилятора зі штучною тягою, і, отже, скорочується споживання енергії в розрахунку на тону клінкеру, що виготовляється. У деяких випадках, де витяжний вентилятор зі штучною тягою являє собою лімітуючий фактор, може бути досягнута більш висока продуктивність випалювальної печі.

Відповідно до одного варіанта здійснення даного винаходу, волокнисті цементні матеріали являють собою волокнисті цементні листи. Хоча волокнисті цементні листи можуть мати товщину, що складає, як правило, від 4 до 6 мм, ця товщина може розрізняватися. Листи являють собою розповсюджені вироби, що виготовляються з використанням волокнистого цементу, звичайно використовувані як покрівельний шифер й фасадні вироби, такі як гофровані волокнисті цементні листи, волокнистий цементний покрівельний шифер і середнощільні або високощільні волокнисті цементні плити.

Відповідно до одного варіанта здійснення, волокнисті цементні матеріали являють собою волокнисті цементні листи, що виготовляються за технологією Гатчека (Hatschek). Принцип виготовлення листів у так званій круглосітковій листоформувальній машині дуже схожий на принцип роботи старої машини, що виробляє папір вологим способом. За допомогою обертової сітки шари матеріалу, що мають малу товщину (що складає приблизно 0,3 мм), виробляються з водної суспензії, що містить цемент, волокна, наповнювачі й воду (приблизно від 80 до 120 г твердих речовин на 1 л суспензії), які складають волокнисту цементну суспензію. Як правило, круглосіткова листоформувальна машина містить 3 або 4 сітки, встановлені послідовно. Волокнисті цементні композитні матеріали, що мають змінну товщину, можна виготовляти, намотуючи декілька шарів із цих композитних матеріалів, що містять 3 або 4 моношари, на так званий формувальний барабан. Свіжий лист піддається потім необов'язковому стисканню для його ущільнення або його пропускають через формувальну установку, виготовляючи гофровані листи або допоміжні волокнисті цементні вироби. Ці вироби отверджуються за допомогою звичайної гідратації портландцементу при атмосферному тиску, що далі називається терміном "отвердження на повітрі", або за допомогою гідротермальних реакцій силікату кальцію, що далі називається терміном "обробка в автоклаві". За винятком кристалічного портландиту, продукти, які утворюються за допомогою звичайної гідратації, головним чином, містять силікати кальцію, що мають переважно аморфну або прихованокристалічну природу. У випадку обробки в автоклаві реакції силікату кальцію, які здійснюються в атмосфері, насиченій водяною парою, при тиску, що складає від 7 до 10 бар (від 0,7 до 1 МПа), приводять, головним чином, до кристалічних фаз, причому в деякій кількості утворюються також дрібнокристалічні й навіть рентгенографічно аморфні матеріали. Найпоширеніші використовувані джерела CaO являють собою портландцемент і гашене вапно. Кварц являє собою переважне джерело SiO₂, але діоксид кремнію, присутній у портландцементі, також бере участь у реакціях.

За рахунок застосування способу згідно з даним винаходом тепер стає можливим використання значно збільшених кількостей волокнистого цементного матеріалу у вихідному матеріалі для виготовлення цементного клінкеру в порівнянні з кількостями, описаними в документах попереднього рівня техніки. Було продемонстровано, що більші кількості, які складають аж до приблизно 52 мас. % відносно сумарної маси вихідного матеріалу, можна використовувати без погіршення якості клінкеру, зокрема відносно кількостей Al, Si, Ca, Fe і, меншою мірою, відносно Mg, K, Na і S, і викиди в атмосферу з димової труби випалювальної

печі як і раніше відповідають усім граничним рівням викидів, які вимагаються дозволом на експлуатацію. Таким чином, відповідно до одного варіанта здійснення, використовується кількість волокнистого цементного матеріалу складає від 0,001 до 80 мас. % і переважно від 1 до 20 мас. % відносно сумарної маси вихідного матеріалу.

Далі буде коротко описаний процес виготовлення цементного клінкеру. Цементний клінкер виготовляють, змішуючи вапняк (CaCO_3) із глиною й іншими мінеральними інгредієнтами, такими як пісок і залізо, у результаті чого одержується вихідний матеріал (борошно). Після попереднього нагрівання й попереднього випалювання в циклонній теплообмінній башті вихідний матеріал вводиться в обертovu барабанну випалювальну піч. Обертova барабанна випалювальна піч, в основному, являє собою обертovий циліндр, облицьований термостійкою цеглою. Вихідний матеріал надходить у верхній або "холодний" кінець випалювальної печі, як правило, при температурі, що складає приблизно 800 °C. У міру того, як випалювальна піч повільно обертається, вихідний матеріал переміщується вниз і потрапляє в нижній або "гарячий" кінець випалювальної печі, де горить полум'я, утворюване класичними горючими матеріалами, такими як вугілля, мазут, нафтовий кокс, природний газ або багаті енергією відходи, такі як відходи фарб, розчинників, шин і пластмас, як правило, при температурі, що складає приблизно 1450°C. При проходженні через циклонну теплообмінну башту й у процесі зниження через обертovu барабанну випалювальну піч поступово відбуваються фізичні й хімічні процеси, один з яких являє собою випалювання вапняку (наприклад, перетворення вапняку на вапно (CaO) з вивільненням CO_2), і випалена суміш плавиться. Розплав охолоджується, коли він виходить із випалювальної печі, і осаджується у формі клінкеру. Після цього клінкер піддають тонкому помелу, часто з невеликою кількістю гіпсу, виробляючи цемент.

В основному, існують два процеси виробництва цементного клінкеру: вологий процес і сухий процес.

У вологому процесі вихідний матеріал у порошкоподібній або зернистій формі змішують із водою, виробляючи водну суспензію, яку перекачують безпосередньо в холодний кінець обертovої барабанної випалювальної печі (тут відсутній попередній нагрівник у формі циклонної теплообмінної башти). Процес виготовлення суспензії сприяє гомогенізації матеріалу. Вологий процес є найбільш енерговитратним, оскільки вода повинна випаровуватися із суспензії.

У сухому процесі вихідний матеріал надходить у випалювальну піч у відносно сухій порошкоподібній або зернистій формі. В основному, існують три варіанти здійснення сухого процесу, у якому використовується попередній нагрівальний блок або попередній випалювальний блок, який передувє обертovій випалювальній печі, або довга суха випалювальна піч. Попередній нагрівальний блок являє собою теплообмінну циклонну башту. Вихідний матеріал надходить у попередній нагрівальний блок у формі сухого порошку для досягнення температури, що складає щонайменше 800 °C, де він попередньо нагрівається гарячими відхідними газами, які виходять із верхнього кінця обертovої випалювальної печі, перш ніж вихідний матеріал надходить в обертovu випалювальну піч. Попередній випалювальний блок є аналогічним попередньому нагрівальному блоку, за винятком того, що в циклонній теплообмінній башті здійснюється окреме згоряння, яке сприяє додатково випалюванню вихідного матеріалу при температурі, що складає щонайменше 800 °C. У довгу суху випалювальну піч сухий вихідний матеріал надходить безпосередньо через верхній кінець обертovої барабанної випалювальної печі. Така довга суха випалювальна піч обладнана завантажувальним отвором, що знаходиться у середині випалювальної печі, який використовується, як правило, щоб завантажувати паливо у випалювальну піч при температурі, що складає щонайменше 800 °C.

Даний винахід також пропонує спосіб виготовлення цементного клінкеру в системі, яку складає обертova барабанна випалювальна піч, що нагрівається, яка має щонайменше один завантажувальний кінець, щоб приймати вихідний матеріал, де волокнистий цементний матеріал, який включає органічні волокна, вводиться у вищезгаданий завантажувальний кінець вищезгаданої випалювальної печі. Дана система додатково включає попередній випалювальний блок, що має впускний кінець і випускний кінець, який з'єднується із завантажувальним кінцем випалювальної печі, причому попередній випалювальний блок своєю дією частково або повністю випалює вихідний матеріал, що проходить із впускного кінця попереднього випалювального блока в завантажувальний кінець випалювальної печі. У даному способі волокнистий цементний матеріал вводиться в попередній випалювальний блок у гарячій зоні, яка знаходиться при температурі, що складає щонайменше 800 °C. Таким чином, волокнистий цементний матеріал додається у вихідний матеріал у попередньому випалювальному блоці.

Волокнистий цементний матеріал нагрівається до температури вищезгаданої гарячої зони переважно протягом від 1 до 5 секунд і переважніше протягом менше ніж 2 секунди.

Переважно волокнистий цементний матеріал, який вводиться у вищезгаданий попередній випалювальний блок, присутній у формі сухого порошку.

5 Далі даний винахід буде обґрунтований з використанням експериментів. Список креслень представлений нижче.

Список креслень

10 Фіг. 1. Залежність вмісту CaO (мас. %) від вмісту SiO₂ (мас. %) без втрати маси при прожарюванні (950 °C) отверджених на повітрі волокнистих цементних матеріалів. Стрілка показує вибраний зразок ARM/RS/S7 отвердженого на повітрі волокнистого цементу.

Фіг. 2. Залежність вмісту CaO (мас. %) від вмісту SiO₂ (мас. %) без втрати маси при прожарюванні (950 °C) оброблених в автоклаві волокнистих цементних матеріалів. Стрілки показують вибрані зразки ARM/HD/S8 і ARM/MD/S5 обробленого в автоклаві волокнистого цементу.

15 Фіг. 3. Зміна складу отвердженого на повітрі волокнистого цементного покрівельного шиферу, що виготовляється компанією Eternit (Капелле-оп-ден-Бос, Бельгія).

Фіг. 4. Підвищення рівнів забруднення залежно від вмісту SO₃ (мас. %) і Cl (мас. %) гарячого клінкерного борошна.

20 Фіг. 5. Схема циркуляції летких речовин у потоці газу й HCM (X означає вміст SO₃, Cl, Na₂O і K₂O в HCM).

Фіг. 6. Аналіз методом ТГА/ДТА отвердженого на повітрі волокнистого цементного покрівельного шиферу (RS).

Фіг. 7. Аналіз методом ТГА/ДТА оброблених в автоклаві високощільних волокнистих цементних матеріалів (HD).

25 Фіг. 8. Склад, вміст води (мас. %), енергія декарбонізації, вища теплотворна здатність і нижча теплотворна здатність органічних волокон холодного клінкерного борошна для CBR Lixhe і використовуваного зразка ARM/RS/S7 отвердженого на повітрі волокнистого цементного покрівельного шиферу ARM.

30 Фіг. 9. Склад, вміст води (мас. %), енергія декарбонізації, вища теплотворна здатність і нижча теплотворна здатність органічних волокон холодного клінкерного борошна для CBR Antoining і використовуваного зразка ARM/HD/S8 обробленого в автоклаві високощільного волокнистого цементу ARM.

Фіг. 10. Енергія ендотермічної дегідратації паст на основі портландцементу.

35 Фіг. 11. Інтегральне обчислення по графіках вимірювання CO і CO₂ отверджених на повітрі й оброблених в автоклаві зразків, вимірюваних методом МС.

Фіг. 12. Вимірювання при отвердженні на повітрі методом ГХ-МС знизу вверх при 390 °C, 500 °C і 800 °C.

Фіг. 13. Вимірювання при обробці в автоклаві методом ГХ-МС знизу вверх при 390 °C, 500 °C і 800 °C.

40 Фіг. 14. Схематичне зображення вбудованої в лінію випалювальної печі.

Як впливає з представленого вище опису, спосіб згідно з даним винаходом призначається для здійснення у випалювальній печі, яка включає попередній випалювальний блок, що створює гарячу зону, у якій волокнистий цементний матеріал додається у вихідне клінкерне борошно. Такі випалювальні печі є найбільш переважними в точки зору споживання енергії й

45 забезпечують найбільш ефективне використання органічних волокнистих цементних матеріалів, які також присутні в достатньо великих відносних кількостях.

На практиці існують різні типи установок для виробництва цементного клінкеру, які включають попередній випалювальний блок, а саме вбудовані випалювальні печі (ILC) і окремі випалювальні печі (SLC). Більш конкретно, даний винахід може поширюватися на так звані

50 попередні нагрівальні випалювальні печі, повітряні наскрізні випалювальні печі, вбудовані випалювальні печі, вбудовані випалювальні печі з камерою згоряння й повітряні окремі випалювальні печі. Такі установки добре відомі фахівцю в даній галузі техніки, і, таким чином, винятково як приклад, далі буде коротко описана вбудована випалювальна піч.

Як проілюстровано схематично на Фіг. 14, вбудована випалювальна піч включає множину циклонів, у цьому випадку п'ять циклонів 1-5, які з'єднані за допомогою чотирьох висхідних каналів 6-9, і попередній випалювальний блок 10, який утворює разом із циклонами циклонну теплообмінну башту 11. За допомогою витяжного вентилятора зі штучною тягою у випускній

55 трубі 12 висхідний газовий потік утворюється в циклонній теплообмінній башті 11. Вихідне клінкерне борошно, як правило, вводиться у висхідний канал 6 між другим циклоном 2 і першим циклоном 1. Після пропускання через циклонну теплообмінну башту 11 нагріте й щонайменше

60

частково випалене (декарбонізоване) вихідне клінкерне борошно надходить через впускну трубу 13 випалювальної печі в завантажувальний кінець 14 обертової барабанної випалювальної печі 15. Оскільки воно проходить через попередній випалювальний блок 10, у якому створюється температура в інтервалі від 870 до 900 °C, ступінь випалювання матеріалу, який вводиться в обертову барабанну випалювальну піч 15, складає від 90 до 95 %. Матеріал потім переноситься через випалювальну піч 15 за допомогою комбінації нахилу випалювальної печі і її обертового руху. На кінці обертової барабанної випалювальної печі 15 установлений пальник, що виробляє полум'я, причому повітря надходить через цей пальник у випалювальну піч, як показує стрілка 19. Коли матеріал досягає полум'я, температура матеріалу підвищується і відбувається утворення клінкеру. При виході з випалювальної печі матеріал потрапляє на колосниковий холодильник 16, де він обмінюється теплом із вторинним повітрям таким чином, що відбувається охолодження матеріалу, і утворюється цементний клінкер.

У даному описі термін "попередній випалювальний блок 10" слід розуміти як такий, що включає не тільки власне попередній випалювальний резервуар, але також і висхідний канал, що веде у напрямку до останнього циклона 5 перед обертовою барабанною випалювальною піччю 15, оскільки він утворює єдиний об'єм із простором власне попереднього випалювального резервуара, і в ньому переважає така ж висока температура випалювання, таким чином, що матеріал, який проходить через попередній випалювальний резервуар, піддається додатковому випалюванню в частині висхідного каналу попереднього випалювального блока 10. Щоб нагрівати даний попередній випалювальний блок 10 і виробляти в ньому висхідний газовий потік, газоподібні продукти згоряння, які утворюються в процесі горіння в обертовій барабанній випалювальній печі 15, тобто газ, що виходить з випалювальної печі, який має температуру, що складає приблизно 1000 °C, направляються через висхідний канал 17 випалювальної печі в нижню частину попереднього випалювального блока 10. Крім того, третинне повітря, яке нагрівається в колосниковому холодильнику 16 до температури, що складає приблизно від 750 до 900 °C, також направляється через третинний повітровід 18 у попередній випалювальний блок 10. Це третинне повітря надходить у попередній випалювальний блок 10 у напрямку по дотичній, створюючи помірне завихрення, яке забезпечує ефективне перемішування палива, вихідного борошна й газу. Температура в попередньому випалювальному блоці 10 додатково регулюється за допомогою пальника, у який надходять паливо й первинне повітря. Повітря для згоряння палива в попередньому випалювальному блоці, таким чином, складає газ, що виходить з випалювальної печі, третинне повітря з холодильника й повітря, що переносить/розпилює паливо, яке надходить через пальник попереднього випалювального блока в попередній випалювальний блок, як показує стрілка 20. Приблизно від 55 до 60 % палива направляється в пальник попереднього випалювального блока, у той час як інша кількість палива, яка складає від 40 до 45 %, направляється в пальник випалювальної печі.

У способі згідно з даним винаходом органічний волокнистий цементний матеріал у формі сухого порошку додається у вихідне клінкерне борошно. Органічне цементне волокно додається в дане вихідне клінкерне борошно в гарячій зоні циклонної теплообмінної башти, де органічний волокнистий матеріал швидко нагрівається протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800 °C. Органічне цементне волокно переважно додається в попередньому випалювальному блоці 10, більш конкретно у резервуар 10a попереднього випалювального блока 10 або у висхідний канал 10b даного попереднього випалювального блока 10, і виходить із цього резервуара в напрямку до останнього циклона. Таким чином, воно диспергується у висхідному газовому потоці, що закручується, у попередньому випалювальному блоці і забезпечується моментальне перенесення тепла. Крім того, нагрівання прискорюється високою температурою палива, яке згоряє в попередньому випалювальному блоці. По суті, органічний волокнистий матеріал проходить через зону згоряння цього палива таким чином, що він нагрівається протягом менше ніж 5 секунд або навіть протягом менше ніж 2 секунди до температури, що складає щонайменше 900 °C.

Замість введення органічного волокнистого цементного матеріалу безпосередньо в попередній випалювальний блок 10, його можна також вводити в нього через висхідний канал 17 випалювальної печі. По суті, за допомогою висхідного газового потоку в даному висхідному каналі 17 випалювальної печі органічний волокнистий цементний порошок негайно переноситься в попередній випалювальний блок 17, де він додається у вихідне клінкерне борошно в гарячій зоні в межах попереднього випалювального блока 10.

Експериментальна частина

1. Матеріали й методи

1.1. Класичні вихідні матеріали (CRM)

Як представники CRM вибирали матеріали, які використовуються на щоденній основі на трьох порівняльних клінкерних фабриках. Ці фабрики являють собою CBR Antoin (CRM/Ant) і CBR Lixhe (CRM/Lxh) у Бельгії й ENCI Maastricht (CRM/Maa) у Нідерландах, причому всі вони належать групі Heidelberg Benelux. Від кожної із цих трьох виробляючих сірий портландцементний клінкер фабрик одержували чотири їх найбільш важливі CRM, більш конкретно ті, які служили як основні джерела чотирьох незамінних для клінкеру оксидів металів: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 . Для CBR Antoin використовували два види вапняку: збагачений (CFM/Ant/CR) і збіднений (CFM/Ant/CP). Вони являють собою джерела CaO і SiO_2 . Для CBR Lixhe використовували туф (CFM/Lxh/Tu) і суглинок (CFM/Lxh/Lo), типовий мергель ENCI Maastricht (CFM/Lxh/Ma) і піщану глину (CFM/Lxh/SC) як джерело CaO і SiO_2 , відповідно. На всіх трьох фабриках використовується летка зола (CFM/Ant, Lxh, Maa/FA) як джерело Al_2O_3 й штучно виготовлюване джерело Fe_2O_3 (CFM/Ant, Lxh, Maa/IC). Зразки всіх чотирьох CRM від кожної клінкерної фабрики відбирали в трьох різних точках. Для виготовлення представницьких зразків окремі зразки від кожної фабрики гомогенізували. Дані представницькі зразки подрібнювали протягом двох хвилин, використовуючи дисковий млин від компанії Siebtechnik, щоб одержати достатньо тонке подрібнювання для здійснення аналітичних досліджень. Усереднені результати хімічного аналізу вапняків, вимірювані методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (РФС), представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Усереднені результати хімічного аналізу вапняків CBR Antoin (Ant) і CBR Lixhe (Lxh) ENCI Maastricht (Maa) в масових процентах

CRM	CRM/Ant/PL	CRM/Ant/RL	CRM/Lxh/Tu	CRM/Maa/Ma
CaO	42.9	50.1	51.8	50.8
SiO ₂	15.1	6.4	4.7	7.1
Al ₂ O ₃	2.2	0.9	0.4	0.8
Fe ₂ O ₃	0.9	0.4	0.3	0.4
K ₂ O	0.68	0.21	0.07	0.13
Na ₂ O	0.25	0.25	0.02	0.20
SO ₃	0.90	0.57	0.09	0.21
MgO	1.1	0.9	0.7	0.8
Cl	–	–	0.011	–
Втрата маси при прожарюванні (LOI) в кисні при 975°C	35.04	40.18	42.03	40.18

1.2. Альтернативний вихідний матеріал (ARM): волокнистий цемент

Волокнисті цементні матеріали, використовувані для даного дослідження й одержані із чотирьох різних виробничих ліній, являли собою два види покрівельних виробів, а саме гофровані волокнисті цементні листи (ARM/CS) і волокнистий цементний покрівельний шифер (ARM/RS), а також два види фасадних виробів, а саме середнощільні волокнисті цементні плити (ARM/MD) і високощільні волокнисті цементні плити (ARM/HD). Покрівельні вироби являють собою отверджені на повітрі вироби, у той час як фасадні вироби являють собою оброблені в автоклаві вироби. Отверджені на повітрі вироби мають дуже близькі склади і в них містяться синтетичні армуючі волокна (полівініловий спирт і поліпропілен), технологічне волокно (целюлоза), портландцемент, пуцолановий інертний наповнювач. Гофровані листи (ARM/CS) містять удвічі більше пуцоланового наповнювача, ніж шифер (ARM/RS). Кінцеві гофровані листи мають щільність, що складає від 1,45 до 1,50 г/см³. У випадку шиферу щільність складає приблизно 1,85 г/см³. Оброблені в автоклаві вироби містять, головним чином, целюлозні армуючі й целюлозні технологічні волокна, портландцемент, кварцове борошно й деяку стабілізуючу речовину. Крім того, у кожному виробі містяться деякі специфічні для даного виробу додаткові функціональні мінеральні наповнювачі (наповнювач). Щільність кінцевого виробу складає 1,30 і 1,85 г/см³ для середньощільних волокнистих цементних плит (ARM/MD) і

- високощільних волокнистих цементних плит (ARM/HD), відповідно. З кожного джерела ARM матеріали одержували в 24 різні моменти часу протягом шестимісячного періоду, після закінчення якого матеріали попарно гомогенізували. Після дроблення на різальному млині від компанії Retsch ці зразки подрібнювали протягом однієї хвилини на дисковому млині від компанії Siebtechnik, щоб одержати достатньо тонкий помел. Усереднені результати хімічного аналізу кожного із чотирьох типів волокнистих цементних виробів, визначені методом РФС для 12 зразків, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Усереднені результати хімічного аналізу волокнистих цементних матеріалів в масових процентах

ARM	Гофровані волокнисті цементні листи	Волокнистий цементний покрівельний шифер	Оброблені в автоклаві високо- щільні волокнисті цементні плити	Оброблені в автоклаві серед- ньощільні волокнисті цементні плити
	ARM/CS	ARM/RS	ARM/HD	ARM/MD
CaO	51.24	52.14	28.55	25.01
SiO ₂	18.85	18.42	44.2	51.06
Al ₂ O ₃	2.80	3.55	5.95	4.95
Fe ₂ O ₃	2.52	3.15	2.37	1.74
K ₂ O	0.37	0.28	0.22	0.15
Na ₂ O	0.20	0.17	0.06	0.12
SO ₃	1.87	1.35	0.69	0.61
MgO	1.38	1.57	0.59	0.71
TiO ₂	0.25	0.43	0.34	0.38
P ₂ O ₅	0.44	0.31	0.16	0.18
Cl	0.03	0.01	0.01	0.01
Втрата маси при прожарю- ванні (LOI) в кисні при 975°C	19.65	18.11	16.13	14.83
Сумарний вміст вугле- цю (C _{total})	3.94	4.10	3.66	3.44
Сумарний вміст сірки (S _{total})	0.86	0.66	0.33	0.31

10

- Взаємна залежність між вмістом CaO і SiO₂ графічно проілюстрована на Фіг. 1 і 2 для отверджених на повітрі й оброблених в автоклаві виробів, відповідно. Фіг. 3 ілюструє зміну хімічного складу волокнистого цементного покрівельного шиферу (отвердженого на повітрі), виготовленого на фабриці, з якої одержували зразки для даного дослідження, протягом декількох років після переходу на вироби, що не містять азбесту. На основі фіг. 3 можна зробити висновок, що при вибраній для даного волокнистого цементного виробу переробці одержується альтернативний вихідний матеріал, хімічний склад якого незначно змінюється із часом.

15

1.3. Дослідження властивостей вихідних матеріалів, клінкеру й цементу

20

Для виготовлення ССМ, що мають різні склади, усі вихідні матеріали піддавали попередньому подрібненню на дисковому млині від компанії Siebtechnik. Обчислені наважки для одержання 500 г ССМ змішували в резервуарі, використовуваному для аналізу стійкості до стирання мікрометодом Деваля (Deval). Дану процедуру використовували для максимально можливої гомогенізації вихідного борошна перед його термічною обробкою у випалювальній

печі. Перед спіканням ССМ, що мають різні склади, спочатку гранулювали, використовуючи тарілчастий гранулятор з отворами діаметром 5 мм.

Спікання здійснювали в електричній високотемпературній статичній випалювальній печі Carbolite BLF1800, нагріваючи до 1450°C при постійній швидкості нагрівання, що складає 10°C/хв. Гаряче клінкерне борошно (НСМ) витримували протягом однієї години при 1450°C, після чого його негайно охолоджували на відкритому повітрі до кімнатної температури, одержуючи кінцевий клінкер. Аналізи методом РФС здійснювали, використовуючи спектрометр Philips PW2404 згідно зі стандартом EN 197-2, щоб охарактеризувати хімічний склад класичних (CRM) і альтернативних вихідних матеріалів (ARM), а також усі види холодного клінкерного борошна (ССМ) і кінцеві клінкери. Для аналізу сумарного вмісту С і S використовували прилад Leco CS230. Прилад Netzsch STA 449F3 використовували для здійснення всіх досліджень методом ТГА/ДТА всіх складів CRM і вибраних ARM, а також усіх ССМ відносно механізму їх термічного розкладання, а також енергії, необхідної в процесі їх нагрівання аж до 1450°C, і аналіз здійснювали в атмосфері, що містить 5 об. % O₂ і 95 об. % N₂, що відповідає типовому об'ємному вмісту кисню в атмосфері клінкерної випалювальної печі. Прилад ТГА/ДТА Star Mettler Toledo використовували, щоб досліджувати ті ж матеріали в атмосфері чистого газоподібного азоту, а також, щоб досліджувати методом ТГА/ДТА цементні пасти, описані в параграфі 3.2, в атмосфері, що містить 5 об. % O₂ і 95 об. % N₂. Швидкість нагрівання, що складає 10 °C/хв., яка була вибрана для обох пристроїв, забезпечувала найкраще розрізнення для дослідження графіків. Зрозуміло, у промисловому процесі виготовлення клінкеру використовується значно більш висока швидкість нагрівання, що складає, наприклад, 600 °C/хв. у циклонній теплообмінній башті, що найбільш ймовірно приводить до інших продуктів реакції для чутливих до швидкості нагрівання сполук, таких як органічні волокна в ARM. Дослідження методом рентгенофазового аналізу (РФА) здійснювали, використовуючи прилад Bruker D8 ADVANCE, доповнений методом Ритвельда (Rietveld), для одержання мінералогічних характеристик усіх кінцевих клінкерів. Дані аналізи здійснювали, використовуючи тільки кінцеві клінкери. Калориметричну систему IKA C7000 використовували для вимірювання вищої теплотворної здатності ССМ і вибраних волокнистих цементних ARM згідно зі стандартом ISO 1928. Диференціальний скануючий калориметр (ДСК) Mettler Toledo Star використовували, щоб визначати необхідну енергію вивільнення хімічно зв'язаної води для цементних паст, описаних у параграфі 3.2. Використовуючи 450 г цементу типу СЕМ І, виготовляли чотири пасти, у яких співвідношення води й цементу (W/C) складали 0,25, 0,30 і 0,35. Для одержання пасти, що має мінімальне співвідношення W/C, що складає 0,18, виготовляли пасту, у якій співвідношення W/C склало 0,21 і яку потім фільтрували, щоб одержувати ще менше співвідношення W/C. Пасти в герметичній пластмасовій упаковці витримували протягом 28 діб при температурі 20±1 °C, а потім висушували при 105 °C протягом відповідного вибраного періоду отвердження. Для аналізу летких речовин, що утворюються після термічного розкладання органічних волокон у волокнистому цементі ARM, використовували газовий хроматограф (ГХ) Varian 3900 і мас-спектрометр (МС) Saturn 2100T, а для аналізу газів, що утворюються, використовували мас-спектрометр Balzers Quadstar 422.

2. Теорія/обчислення

2.1. Хімічні й мінералогічні обмеження кожного порівняльного клінкеру й клінкерної випалювальної печі

Для кожної клінкерної фабрики хімічні й мінералогічні дані клінкерів, виготовлених протягом першого півріччя 2011 р., використовували, щоб визначити порівняльний клінкер від кожної клінкерної фабрики (таблиця 3).

Таблиця 3
Усереднений хімічний склад порівняльного клінкеру
від кожної клінкерної фабрики в масових процентах

Клінкер	Antoing	Lixhe	Maastricht
	Усереднені результати	Усереднені результати	Усереднені результати
CaO	65.90	65.87	64.92
SiO ₂	21.42	21.42	20.40
Al ₂ O ₃	4.44	4.84	5.01
Fe ₂ O ₃	2.61	3.65	3.52
K ₂ O	0.74	0.57	0.47
Na ₂ O	0.21	0.30	0.34
SO ₃	1.21	0.51	0.92
MgO	1.70	2.01	2.08
Cl	0.068	0.017	0.020
Вільний CaO	1.46	0.55	2.33
Коефіцієнт насичення вапном (LSF_MgO)	98.24	98.19	98.20
Алюмінат (C ₃ A)	7.35	6.65	7.33
Рідка фаза (LiqSimple)	19.18	22.73	22.97

Щоб запобігти небажаному впливу на процес виробництва клінкеру, а також на якість клінкеру й залишатися в рамках стандартів цементу, хімічні й мінералогічні межі, характерні для кожної клінкерної фабрики, визначали й використовували для оцінки можливості застосування волокнистого цементу як альтернативного вихідного матеріалу (таблиця 4).

Таблиця 4

Хімічні і мінералогічні обмеження для
кінцевого клінкеру в масових процентах

Клінкер	Antoing	Lixhe	Maastricht
Cl	$x < 0.08$	$x < 0.08$	$x < 0.08$
SO ₃	$x < 1.4$	$x < 1.2$	$x < 1.1$
Na ₂ O _{екв.}	$x < 1.2$	$x < 1.2$	$x < 1.2$
MgO	$x < 4.0$	$x < 4.0$	$x < 4.0$
Рівень DoS	$80.0 < x < 120.0$	$80.0 < x < 120.0$	$80.0 < x < 120.0$
Коефіцієнт насичення вапном (LSF_MgO)	$98.5 < x < 98.5$	$98.5 < x < 98.5$	$98.5 < x < 98.5$
Алюмінат (C ₃ A)	$7.4 < x < 7.4$	$6.7 < x < 6.7$	$7.3 < x < 7.3$
Рідка фаза (LiqSimple)	$19.2 < x < 19.2$	$22.7 < x < 22.7$	$23.0 < x < 23.0$

Одну з можливих проблем клінкерної випалювальної печі являє собою відкладання матеріалу на поверхнях випалювальної печі, у результаті чого може порушуватися безперебійна робота клінкерної випалювальної печі. Це пояснює, чому вміст SO₃, Na₂O_{екв.} і Cl у клінкерах, що виготовляються на трьох порівняльних клінкерних фабриках, повинен відповідати ще більш строгим обмеженням, ніж обмеження, які повинні виконуватися згідно зі стандартами цементу.

Вміст SO₃ (мас. %) являє собою загальну форму, яка описує весь вміст іонів SO₄²⁻ (мас. %), присутніх у клінкері або цементі. Іони SO₄²⁻ можуть зустрічатися в мінералах, що складають портландцементний клінкер, у різних формах, які мають свою власну визначену розчинність, і, зокрема, вони присутні в таких фазах, як аліт (C₃S) і беліт (C₂S). Як правило, SO₃ утворюється в результаті окиснення сполук сірки в клінкерній випалювальній печі. Високі концентрації сірки

часто присутні в нафтовому коксовому паливі, у якому вона звичайно знаходиться в концентрації, що складає від 3 до 6 мас. %. Беручи до уваги їх відповідні концентрації в суміші вихідного борошна, вапняк, глина або доменний пічний шлак, які використовуються як вихідні матеріали, також можуть значно перевищувати вміст S або SO₃ у клінкері, що можна спостерігати в таблиці 1. У середовищі, збагаченому лужними металами, які складають, головним чином, Na і K з вихідних матеріалів, сульфати можуть бути присутніми, зокрема, у формі сульфатів цих лужних металів. Якщо відсутній достатній вміст SO₃ для перетворення всієї кількості Na і K у сульфати, основна маса вільного лугу буде переходити у фазу беліту. Вільний луг збільшує в'язкість розплаву й зменшує утворення аліту. Крім того, надлишок лугу, що переходить у газову фазу клінкерної випалювальної печі внаслідок своєї високої леткості, приводить до того, що утворення відкладань проявляється швидше. Це може приводити до прискореного зношування вогнетривкої цегли. Однак, коли кількість SO₃ складає значно більше, ніж кількість, яка може бути зв'язана лугом, утворюється CaSO₄, у той час як у випадку помірного надлишку SO₃ переважають декілька інших форм сульфатів лужних металів, такі як арканіт, амфіхіталіт, тенардит і кальцієвий лангбейніт. Крім того, дисбаланс між лугом і SO₃ може порушувати процес, що відбувається в печі, і здійснювати негативний вплив на якість клінкеру й, тим самим, на гідратацію кінцевого цементу. Відповідно до описаного вище, визначається стехіометричний баланс, який виражає так зване значення DoS, обчислюване за виразом (1) з використанням результатів хімічного аналізу кінцевого клінкеру.

$$\text{DoS} = 77.41 \cdot \text{SO}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \cdot 0.658) \quad (1)$$

Рівні DoS, що складають від 80 до 120 мас. %, є рекомендованими, і, таким чином, вони забезпечуються на трьох фабриках. Із цієї причини дані рівні DoS будуть зберігатися у всіх моделях, представлених у цій роботі. При підвищенні рівнів Cl, а також SO₃ підвищується їх вміст у газовій фазі клінкерної випалювальної печі, у результаті чого збільшуються відкладання, і, таким чином, порушується процес. Як представлено на Фіг. 4, на основі вмісту Cl (мас. %) і SO₃ (мас. %), які присутні в гарячому клінкерному борошні (HCM), ризик утворення відкладань у випалювальній печі можна оцінити й класифікувати (незначні відкладання, необхідне часте очищення, рекомендується обведення). Кожна клінкерна фабрика відрізняється відносно матеріалів вихідного борошна й технологічних установок. Вплив цих відмінностей на вміст Cl і SO₃ (і лужних металів) у кінцевому клінкері описує так званий коефіцієнт збагачення (ε). Крім того, рівні Cl і SO₃ можна знижувати за рахунок присутності обвідної установки (O), що допускає підвищений вміст Cl і SO₃ у гарячому клінкерному борошні (HCM). Дані міркування описані на Фіг. 5 і в лінійному рівнянні (2), яке буде використане в програмі моделювання, описаній в параграфі 2.3.

$$[X]_{\text{HCM}} = [X]_{\text{CCM}} + \epsilon_X \cdot [X]_{\text{HCM}} - \beta_X \cdot \epsilon_X \cdot [X]_{\text{HCM}} = [X]_{\text{CCM}} / [1 - \epsilon_X \cdot (1 - \beta_X)] \quad (2)$$

(X=Cl, SO₃, K₂O або Na₂O).

На основі цього допущення можуть бути встановлені межі вмісту Cl і SO₃ у кінцевому клінкері. Перевищення даних меж приведе до порушень функціонування випалювальної печі. Введення волокнистих цементних матеріалів не приведе до значної зміни вмісту Cl у вихідному матеріалі для випалювальної печі, оскільки вміст Cl у волокнистому цементі ARM є дуже низьким і відповідає його вмісту в інших CRM. По суті, Cl присутній, в основному, за рахунок горючих матеріалів на основі відходів, таких як відпрацьоване масло, шини, пластмаси, корми для тварин і т. д. У даному дослідженні паливна суміш не регулюється. Таким чином, замість встановлення обмеження параметра, у якому враховується вміст SO₃ і Cl, вимогу, за допомогою якої гарантується "безпечна" комбінація вмісту SO₃ і вмісту Cl, можна спростити, установлюючи (верхні) межі вмісту SO₃ для вихідного борошна, які представлені для кожної клінкерної фабрики в таблиці 4. Ці обмеження вмісту SO₃ одержані на основі Фіг. 4 з використанням рівняння (2) для SO₃ і Cl, особливих коефіцієнтів ε і β кожної клінкерної випалювальної печі й усередненого вмісту Cl кожного порівняльного клінкеру (таблиця 2). Відносно мінералогічного складу кінцевого клінкеру, встановлені межі для наступних трьох параметрів: вміст алюмінату (C₃A), коефіцієнт насичення вапном (LSF) і вміст рідкої фази (Liqsimple) (5). Встановлення меж цих параметрів мінералогічного складу, по суті, являє собою обмеження хімічного складу відносно вмісту в клінкері чотирьох найбільш важливих оксидів металів (CaO, SiO₂, Al₂O₃ і Fe₂O₃). Параметр LSF_MgO визначає співвідношення аліту й беліту і являє собою модифікований варіант звичайного коефіцієнта насичення вапном, у якому вводиться поправка на введення MgO в C₃S. У рівнянні (3) також враховується присутність вільного вапна.

$$\text{LSF_MgO} = 100 \cdot (\text{CaO} - \text{CaO}_{\text{free}} + 0.75 \cdot \text{MgO}) / (2.8 \cdot \text{SiO}_2 + 1.18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

де

 CaO_{free} - вільне вапно.

5 Приблизне обчислення вмісту C_3A здійснюється з використанням загальновідомого розрахунку складу клінкеру по Богу (Bogue), як описано в рівнянні (4):

$$\text{C}_3\text{A} = (2.650 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.692 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (4)$$

Склад рідини при 1450°C у значній мірі визначається співвідношенням Al_2O_3 і Fe_2O_3 . У моделях даного дослідження об'єднаний вплив цих двох компонентів виражається за допомогою параметра, який визначається спрощеним рівнянням (5):

$$\text{LiqSimple} = (3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2.25 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (5)$$

10

За допомогою обмеження трьох вищезгаданих параметрів для кінцевого клінкеру вміст чотирьох оксидів металів у достатній мірі обмежується в межах безпечної зони для кожної фабрики. По суті, у даному дослідженні кожний із трьох параметрів приймає, залежно від фабрики, значення, яке презентоване в таблиці 4. Крім того, необхідно стежити за вмістом MgO внаслідок його обмеження стандартами для цементу. Однак даний параметр не мав вирішального значення в цьому дослідженні, оскільки він знаходився на дуже низькому рівні.

15

2.2. Викиди й споживання енергії

Різноманітність сполук, які органічні матеріали волокнистого цементу можуть вивільняти в процесі нагрівання аж до 1450°C, робить майже неможливим повне кількісне визначення даних сполук. З використанням вимірювань методами термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференціального термічного аналізу (ДТА), газової хроматографії в комбінації з мас-спектрометрією (ГХ-МС) і мас-спектрометрії (МС) зроблена спроба дослідження органічних сполук, які утворюються в результаті термічного розкладання при певних температурах. Була розроблена особлива схема досліджень, щоб нагрівати вибрані зразки волокнистого цементу з максимально можливою швидкістю до певної температури. Вибір температур, використовуваних у даних дослідженнях, здійснювався на основі досліджень методами ТГА/ДТА й описаних у літературі досліджень розкладання органічних волокон, які присутні у волокнистому цементі ARM. У даному конкретному дослідженні у кварцовий реактор завантажували 400 мг зразка в умовах газового потоку, що містить 95 об. % He і 5 об. % O_2 , і даний реактор приєднували до газового хромато-мас-спектрометра для вимірювання летких речовин, що мають високу молекулярну масу, і до мас-спектрометра для вимірювання газів, що мають низьку молекулярну масу. Приймач попередньо нагрівали для нагрівання зразка з максимально можливою швидкістю до вибраної температури, після досягнення якої, протягом п'ятихвилинного періоду, вимірювали всі гази й леткі речовини, що утворюються. Швидкість нагрівання, а також об'ємний процентний вміст кисню в навколишньому газовому потоці встановлювали на порівнянному рівні відносно відповідних параметрів, що існують у реальній клінкерній випалювальній печі. Знання кількості, а також природи цих летких речовин і газів є важливим з погляду визначення ідеальної точки введення волокнистого цементу ARM у клінкерну випалювальну піч. Оскільки органічні сполуки присутні у волокнистому цементі ARM, і очікуються додаткові енергетичні вигоди за рахунок зменшення частини ендотермічної декарбонізації, виявляється цікавою оцінка енергії, необхідної для нагрівання холодного класичного клінкерного борошна до 1450 °C, у порівнянні з енергією, необхідною для такого ж нагрівання холодного альтернативного клінкерного борошна. Дослідження методом ТГА/ДТА й калориметричні вимірювання здійснювали, щоб з'ясувати джерело цієї можливої енергетичної вигоди. З іншого боку, присутність хімічно зв'язаної води у волокнистому цементі ARM також приводить до втрати енергії в процесі нагрівання. Кількісне визначення енергії, необхідної для вивільнення хімічно зв'язаної води, виявляється не таким простим завданням внаслідок різноманітності продуктів гідратації, які утворюються при гідратації цементу. За допомогою здійснення досліджень методом ДСК цементних паст, що мають різні співвідношення води й цементу (W/C), таких як пасти, описані в параграфі 1.3, зроблена спроба оцінки енергії, необхідної для вивільнення хімічно зв'язаної води. Пасти виготовлені із цементу типу CEM I, який на даний час використовується на заводах, що виробляють волокнистий цемент, на яких були взяті відходи від виробництва волокнистого цементу для даного дослідження, щоб виготовляти волокнистий цемент.

55

2.3. Обчислення й виготовлення різних вихідних клінкерних матеріалів

Для кожної фабрики по програмі моделювання на основі лінійних рівнянь були обчислені склади вихідного борошна (CCM/Ant, Lxh, Maa/Ref) відповідно до вимог до хімічного й мінералогічного складу, які представлені в таблиці 4. Дані склади, позначені терміном "класичне холодне клінкерне борошно" (CCM), є дуже близькими до складів, фактично використовуваних на даних фабриках. Склад вихідних матеріалів просто відрегулювали для відповідності мінералогічним параметрам, але без врахування золи від горючих матеріалів, які будуть фактично використовуватися для нагрівання клінкерного борошна. Склади цього класичного холодного клінкерного борошна представлені в таблиці 5.

Таблиця 5

Склади різних клінкерів, виготовлених для введення в статичну випалювальну піч

CRM+ARM Кількість (мас.%)			CRM+ARM Кількість (мас.%)			CRM+ARM Кількість (мас.%)		
CCM/Ant/Ref	CRM/Ant/CP	55.25	CCM/Lxh/Ref	CRM/Lxh/Tu	79.44	CCM/Maa/Ref	CRM/Maa/Ma	84.38
	CRM/Ant/CR	37.50		CRM/Lxh/Li	6.63		CRM/Maa/SC	2.90
	CRM/Ant/FA	6.38		CRM/Lxg/FA	12.34		CRM/Maa/FA	11.02
	CRM/Ant/IC	0.87		CRM/Lxh/IC	1.59		CRM/Maa/IC	1.70
	ARM/HD/S8	0.00		ARM/RS/S7	0.00		ARM/MD/S5	0.00
	Сума	100.00		Сума	100.00		Сума	100.00
CCM/Ant/FC	CRM/Ant/CP	0.00	CCM/Lxh/FC	CRM/Lxh/Tu	38.52	CCM/Maa/FC	CRM/Maa/Ma	81.89
	CRM/Ant/CR	79.08		CRM/Lxh/Li	0.00		CRM/Maa/SC	0.00
	CRM/Ant/FA	7.03		CRM/Lxh/FA	9.32		CRM/Maa/FA	10.33
	CRM/Ant/IC	0.61		CRM/Lxh/IC	0.53		CRM/Maa/IC	1.77
	ARM/HD/S8	13.28		ARM/RS/S7	51.63		ARM/MD/S5	6.01
	Сума	100.00		Сума	100.00		Сума	100.00

Крім того, альтернативні склади були обчислені з використанням таких же програм і обмежень з метою максимального використання волокнистого цементу ARM. Дані альтернативні склади холодного клінкерного борошна також представлено в таблиці 5. Результати хімічного аналізу вапняку в таблиці 1 представляють, що вапняк Antoining має високий вміст SO_3 , і в результаті цього випалювальна піч уже працює поблизу граничного вмісту SO_3 (таблиця 4) у звичайних умовах. Таким чином, виявляється нереальним будь-яке додаткове збільшення вмісту SO_3 гарячого клінкерного борошна (HCM) Antoining. В результаті моделювання стає очевидним, що введення отвердженого на повітрі ARM збільшує вміст SO_3 гарячого клінкерного борошна (HCM) внаслідок більш високого вмісту в SO_3 у порівнянні з CRM для CBR Antoining. На відміну від використання отвердженого на повітрі ARM, використання обробленого в автоклаві ARM знижує вміст SO_3 в HCM, оскільки його вміст SO_3 виявляється нижче, ніж вміст SO_3 у двох типах вапняку, який використовує CBR Antoining. Явище відкладання повинно логічно зменшуватися при зниженні вмісту SO_3 HCM. Таким чином, був зроблений вибір на користь максимального вмісту обробленого в автоклаві ARM, що має максимальний вміст CaO (мас. %), а саме оброблених в автоклаві високощільних волокнистих цементних плит (ARM/HD) в CCM/Ant/FC, як представлено в таблиці 5. Вапняк, який використовує фабрика CBR Lixhe, має вміст сірки, який є значно нижче, ніж у вапняку Antoining. Крім того, введення сірки в паливну суміш є обмеженим. Таким чином, вміст SO_3 в HCM не має такого вирішального значення, як у випадку CBR Antoining. Збільшення вмісту SO_3 (мас. %) може, таким чином, виявитися прийнятним. За допомогою максимального використання отвердженого на повітрі ARM в CCM/Lxh/FC вміст SO_3 (мас. %) у модельованому кінцевому клінкері був збільшений до 0,73 мас. %, що як і раніше залишалося нижче максимуму на рівні 1,2 мас. % (таблиця 4), і це забезпечувало відповідність межах, які визначені для коефіцієнта DoS. Слід зазначити, що в модельованому кінцевому клінкері паливну суміш не брали до уваги. Здійснюване моделювання з типовою паливною сумішшю CBR Lixhe показало, що збільшення вмісту SO_3 становило приблизно 0,25 мас. %, що як і раніше виявляється в достатній мірі нижче максимальної межі. Вапняк або мергель, який використовує ENCI Maastricht, має більш високий вміст S, ніж вапняк або туф, використовуваний CBR Lixhe. Крім того, використовується паливна суміш вносить більше сірки в HCM у порівнянні з паливною сумішшю CBR Lixhe. Все це приводить до більш

високого вмісту SO_3 (мас. %) у порівняльному клінкері ENCI Maastricht у порівнянні з порівняльним клінкером CBR Lixhe (таблиця 3). Крім того, максимально допустимий вміст SO_3 (мас. %) складає менше, ніж у випадку CBR Antoining. Таким чином, вміст SO_3 (мас. %) не міг змінюватися значною мірою, що автоматично передбачає використання обробленого в автоклаві ARM. У випадку ENCI Maastricht оброблений в автоклаві ARM все ж таки має достатньо високий вміст SO_3 (мас. %) у порівнянні з використовуваним вапняком або мергелем. Це відрізняє використання обробленого в автоклаві ARM на даній фабриці від його використання на фабриці CBR Antoining. Оскільки оброблений в автоклаві ARM з оброблених в автоклаві середньощільних волокнистих цементних плит (ARM/MD) мав мінімальний вміст SO_3 (мас. %), він був доведений до максимуму в CCM/Maa/FC, як представлено в таблиці 5.

3. Результати й обговорення

3.1. Хімічний аналіз

Результати хімічного аналізу CRM, ARM і CCM представлені в таблицях 1, 2 і 6, а дані для кінцевих клінкерів представлені в таблиці 10.

Таблиця 6
Хімічний аналіз холодного клінкерного борошна (CCM), що надходить у статичну випалювальну піч, в масових

CCM	CCM/Ant/Ref	CCM/Ant/FC	CCM/Lxh/Ref	CCM/Lxh/FC	CCM/Maa/Ref	CCM/Maa/FC
CaO	43.48	44.63	45.26	47.92	44.79	44.85
SiO ₂	14.00	13.56	12.01	14.03	12.83	12.71
Al ₂ O ₃	2.89	2.72	2.90	3.35	3.09	3.05
Fe ₂ O ₃	1.84	1.80	2.72	2.65	2.42	2.40
K ₂ O	0.59	0.33	0.41	0.32	0.39	0.34
Na ₂ O	0.11	0.10	0.13	0.12	0.13	0.13
SO ₃	0.48	0.41	0.24	0.81	0.28	0.29
MgO	1.10	0.94	0.88	1.18	0.97	0.96
TiO ₂	0.16	0.26	0.21	0.29	0.20	0.21
P ₂ O ₅	0.12	0.12	0.15	0.23	0.09	0.10
Cl	0.02	0.02	0.04	0.04	-	-
Втрати маси при прожарюванні (L.OI) в кисні при 975°C	34.89	34.79	34.75	28.61	34.51	34.68
Сумарний вміст вуглецю (C _{tot})	8.98	8.89	8.82	6.66	8.79	8.76
Сумарний вміст сірки (S _{tot})	0.36	0.25	0.09	0.36	0.15	0.16

Таблиця 10

Результати хімічного аналізу і обчислень по методу Богга кінцевих
клінкерів, що виготовляються в статичній випалювальній печі

Клінкер		Cl/Ant/Ref	Cl/Ant/FC	Cl/Lxh/Ref	Cl/Lxh/FC	Cl/Maa/Ref	Cl/Maa/FC
CaO	(мас.%)	65.90	66.71	66.28	65.61	66.18	66.44
SiO ₂	(мас.%)	22.27	22.72	21.93	21.53	21.39	21.56
Al ₂ O ₃	(мас.%)	4.14	3.97	4.40	4.77	4.54	4.45
Fe ₂ O ₃	(мас.%)	3.02	2.79	4.21	3.81	3.98	3.99
K ₂ O	(мас.%)	0.59	0.24	0.21	0.25	0.33	0.29
Na ₂ O	(мас.%)	0.17	0.14	0.20	0.20	0.21	0.19
SO ₃	(мас.%)	0.89	0.44	0.12	0.58	0.36	0.29
MgO	(мас.%)	1.73	1.48	1.28	1.7	1.52	1.44
TiO ₂	(мас.%)	0.25	0.39	0.30	0.40	0.30	0.3
P ₂ O ₅	(мас.%)	0.21	0.20	0.24	0.33	0.17	0.16
Cl	(мас.%)	не засто- совується	не засто- совується	не засто- совується	не засто- совується	не засто- совується	не засто- совується
Втрати маси при прожарюванні (LOI) в кисні при 975°C	(мас.%)	0.48	0.39	0.39	0.33	0.48	0.45
Коефіцієнт DoS		123.42	114.33	27.47	123.18	65.24	58.95
Аліт (C ₃ S)		66.84	68.19	67.52	65.92	70.61	70.97
Беліт (C ₂ S)		13.44	13.71	11.95	12.01	8.07	8.29
Алюмінат (C ₃ A)		5.86	5.80	4.54	6.20	5.30	5.04
Ферит (C ₄ AF)		9.19	8.49	12.81	11.59	12.11	12.14

Усереднені результати аналізів CRM відповідали очікуванням, і, таким чином, вони були безпосередньо використані в програмі моделювання. Аналізи ARM оцінювали, сортуючи їх по джерелах і наносячи на графіки Фіг. 2 і 3 їх відповідні до взаємозалежності CaO і SiO₂ без втрати маси при прожарюванні, оскільки саме таким шляхом ARM надходить в HCM. На основі Фіг. 2 і 3 стає очевидним, що отверджені на повітрі ARM є дуже схожими, незалежно від їх джерела, у той час як різний оброблені в автоклаві ARM мали різні хімічні склади. З кожного джерела відбирали по три зразки на основі їх значень LOI, а саме один зразок мав мінімальне значення LOI, другий зразок мав максимальне значення LOI і третій зразок мав значення LOI, близьке до середнього значення для даного джерела. Для кожного джерела результати хімічного аналізу ARM, що має найближче до середнього значення LOI, використовували в програмі моделювання, а також дані зразки використовували як джерело для експериментального виготовлення різних вихідних матеріалів альтернативних клінкерів (таблиця 5). Крім того, здійснювали аналіз даних зразків методами ГХ-МС і МС. Результати хімічного аналізу ССМ у таблиці 6 і результати хімічного аналізу кінцевого клінкеру в таблиці 10 представляють, що масові процентні частки використовуваних ARM і CRM визначали належним чином, використовуючи програму моделювання. Обчислений склад ССМ, який представлений в таблиці 5, дає визначені масові процентні вмісти чотирьох незамінних оксидів металів, які після декарбонізації й спікання при 1450 °C дають результати хімічного аналізу, аналогічні результатам цільового порівняльного клінкеру, як представлено в таблиці 3. Таким чином, повинен бути мінімальним вплив хімічного складу на можливі мінералогічні відмінності між клінкером на основі CRM і клінкером, частково виготовленим з використанням ARM.

3.2. Аналіз методом ТГА/ДТА

Результати аналізів CRM методом ТГА/ДТА є досить очевидними. Вапняк, туф і мергель піддаються ендотермічній декарбонізації в інтервалі від 700 до 900 °C, що кількісно представлено в таблиці 7.

Таблиця 7
Дослідження методом ТГА/ДТА всіх класичних вихідних матеріалів (CRM),
які використовують фабрики CBR Antoining, CBR Lixhe і ENCI Maastricht

CRM	Неорганічний CO ₂	Органічні сполуки+вода	CaCO ₃	Сумарний CaO	Сумарний MgO	Власний [Ca,Mg]CO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃	Енергія декарбонізації
	Вимірювання ТГА (мас.%)	Вимірювання ТГА (мас.%)	Обчислення ТГА (мас.%)	Вимірювання РФС (мас.%)	Вимірювання РФС (мас.%)	Обчислення РФС (мас.%)	ДТА (мкВ·с/мг)	ТГА (Дж/г)
CRM/Ant/RL	39.9	1.0	90.8	50.09	0.9	90.8	226.2	1618
CRM/Ant/PL	34.9	1.2	79.4	42.87	1.1	78.9	219.4	1415
CRM/Ant/IC	4.8	4.0	11.0	6.20	0.3	11.7	28.5	196
CRM/Ant/FA	0.0	4.7	0.0	6.20	1.6	13.5	0.0	0
CRM/Lxh/Tu	39.5	3.4	89.8	51.75	0.7	92.2	251.8	1601
CRM/Lxh/Li	4.2	3.1	9.6	5.63	0.8	11.6	37.8	171
CRM/Lxh/IC	6.2	3.1	14.2	10.70	1.1	20.7	31.2	252
CRM/Lxh/FA	0.0	6.0	0.0	10.65	1.4	20.0	0.0	0
CRM/Maa/Ma	40.0	1.1	91.0	50.78	0.8	91.7	255.1	1622
CRM/Maa/SC	1.1	1.99	2.6	2.70	0.3	5.3	12.2	46
CRM/Maa/IC	4.1	1.1	9.4	18.40	1.4	32.0	6.6	167
CRM/Maa/FA	0.0	4.0	0.0	18.38	1.8	31.4	0.0	0

Виявлена гарна відповідність між результатами аналізу методом РФС і втратою CO₂ згідно з ТГА/ДТА шляхом порівняння вмісту CaCO₃ (мас. %), одержаного аналізом методом ТГА, і власного вмісту (Ca, Mg)CO₃ (мас. %), одержаного аналізом методом РФС. Це показує, що Са майже повністю є присутнім у формі CaCO₃. Енергія декарбонізації CaCO₃ може бути одержана по відомій ентальпії реакції, що складає 1782 кДж/кг для CaCO₃, вмісту CaCO₃ (мас. %), визначеному аналізом методом ТГА. Як можна бачити в таблиці 7, обчислені енергії декарбонізації, одержані методом ТГА, співвідносяться таким же чином, як енергії декарбонізації (мкВ·с/мг), виміряні методом ДТА. Збільшення маси, що відмічається приблизно на рівні 1280°C, показує окиснення сульфідів. Суглинок і піщана глина також представляють невелику, але чітку для кількісного визначення область декарбонізації в інтервалі від 650 до 800°C (таблиця 7). Тут є очевидним розходження вмісту CaCO₃ (мас. %), одержаного аналізом методом ТГА, і вмісту (Ca, Mg)CO₃ (мас. %), одержаного аналізом методом РФС, показуючи, що Са і Mg не повністю присутні у формі карбонатів. У той час як енергія декарбонізації CaCO₃ може бути достатньо легко одержана аналізом методом ТГА/ДТА, кількісне визначення втрати води (тобто кількості хімічно зв'язаної води) виявляється не настільки простим. Передбачаючи, що відсутній або присутній лише в незначній кількості органічний матеріал, який містить суглинок або піщану глину, зміни, зареєстровані методом ТГА, які звичайно приписують спільній втраті органічних речовин і води, можна вважати такими, що відбуваються, головним чином, внаслідок випаровування хімічно зв'язаної води. Дослідження джерел Fe₂O₃ виявляється більш складним з тієї причини, що вони являють собою, головним чином, штучно виготовлені вихідні матеріали, що виробляються з відходів. В інертній атмосфері, втрата маси виявляється у два рази більше, ніж за присутності 5 об. % кисню, і це показує, що джерела Fe₂O₃ вступають у реакції окиснення в процесі нагрівання. Порівняння кривих ТГА/ДТА, одержаних в інертній і окисній атмосфері, також показує області, у яких відбувається окиснення: перший раз в інтервалі від 700 до 900°C і другий раз в інтервалі від 1200 до 1300°C. Крім того, чітко видне екзотермічне окиснення FeO до Fe₂O₃, яке починається від приблизно 280°C, оскільки FeO є термодинамічно нестійким при температурі нижче 575°C. Криві ТГА/ДТА CRM/Lxh/IC і CRM/Maa/IC представляють незначні реакції декарбонізації, які можна кількісно визначати таким же способом, як у випадку інших CRM (таблиця 7). Летка зола проявляє протилежну поведінку при двох складах атмосфери, причому втрата маси виявляється більше в окисній атмосфері, ніж в інертній атмосфері, що показує присутність органічного матеріалу. Втрата маси в інертній атмосфері показує утворення органічних летких речовин за відсутності O₂. Оскільки летка зола являє собою матеріал, який уже був підданий термічній обробці при високих температурах, не виявляються ніякі пов'язані з декарбонізацією втрати маси (таблиця 7). Оскільки існує втрата органічних летких речовин і CO₂, яка є помітною у всьому

температурному інтервалі від 400 до 1450°C в інертній і окисній атмосфері, це показує присутність деревного вугілля. Результати аналізів методом ТГА/ДТА волокнистих цементних матеріалів (таблиця 8) містять багато інформації стосовно відповідних вихідних матеріалів і їх поведінки в процесі термічного розкладання при температурах аж до 1450 °C.

Таблиця 8

Дослідження методом ТГА/ДТА всіх використовуваних альтернативних вихідних матеріалів (ARM), що виробляються з волокнистого цементу

ARM	Неорганічний CO ₂	Органічні сполуки+вода	CaCO ₃	Сумарний CaO	Сумарний MgO	Власний [Ca,Mg]CO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃
	Вимірювання ТГА (мас.%)	Вимірювання ТГА (мас.%)	Обчислення ТГА (мас.%)	Вимірювання РФС (мас.%)	Вимірювання РФС (мас.%)	Обчислення ТГА (мас.%)	ДТА (мкВ·с/мг)	ТГА (Дж/г)
ARM/CS/S2	7.1	11.1	16.1	52.09	1.54	70.99	14.6	287
ARM/CS/S3	9.6	12.7	21.9	49.99	1.36	70.22	22.5	389
ARM/CS/S5	10.0	13.5	22.7	50.86	1.64	71.53	41.5	405
ARM/RS/S3	7.7	9.8	17.5	52.55	1.62	71.81	26.9	312
ARM/RS/S7	8.2	11.0	18.7	51.89	1.52	71.41	33.6	334
ARM/RS/S9	7.9	11.6	17.9	52.20	1.56	71.53	32.9	319
ARM/HDB/S8	0.6	16.1	1.4	28.20	0.67	42.32	5.3	25
ARM/HDB/S9	0.5	16.8	1.1	28.62	0.59	42.67	9.7	20
ARM/HDB/S11	0.5	15.8	1.2	28.53	0.67	42.68	8.6	21
ARM/MDB/S5	0.3	14.3	0.6	24.83	0.79	38.28	4.8	11
ARM/MDB/S6	0.3	14.5	0.6	25.24	0.75	38.73	5.2	10
ARM/MDB/S11	0.2	16.6	0.6	25.12	0.59	38.35	4.2	10

5

Піки ТГА обробленого в автоклаві ARM представляють відсутність вапнякового наповнювача, який присутній у кількості, що складає максимум 15 мас. %, в отверджених на повітрі матеріалах. Це робить можливим кількісне визначення частини CO₂, що надходить із вапнякового наповнювача отверджених на повітрі виробів. Крім того, є чітко помітним, що починається при 480°C двостадійне розкладання PVA, який присутній у кількості, що складає приблизно від 1,7 до 1,9 мас. %, в отверджених на повітрі матеріалах, як показує Фіг. 6, і відсутність PVA у гідротермально отверджених матеріалах, як показує Фіг. 7. Це свідчить, що продукти реакції PVA утворюються в процесі нагрівання. Крім того, можна здійснювати ідеальне кількісне визначення втрати маси деревного вугілля, яке утворюється в процесі термічного розкладання целюлози при температурі від 800 до 1000°C (Фіг. 7 і 8). Присутність деревного вугілля, що визначається аналізом ARM методом ТГА/ДТА, підтверджує механізм реакції Бройдо-Шафізаде, і, таким чином, непрямо підтверджується присутність левоглюкозанау. Крім того, аналіз методом ТГА/ДТА в комбінації із РФС робить можливим обчислення частки CO₂, який утворюється з (Ca, Mg)(CO₃)₂ й відповідного споживання енергії для кожного з вихідних матеріалів, представлених у таблицях 7 і 8. На жаль, виробництво енергії за допомогою розкладання органічних компонентів і втрату енергії за допомогою випаровування хімічно зв'язаної води неможливо кількісно визначати шляхом здійснення аналізу методом ТГА/ДТА. Шляхом порівняння результатів аналізів методом ТГА/ДТА вихідних матеріалів і холодного клінкерного борошна (CCM) можна кількісно визначати зменшення викидів CO₂, а також відповідне виробництво енергії за рахунок зменшення ендотермічної декарбонізації, як представлено в таблиці 9.

25

Таблиця 9

Порівняльне дослідження методом ТГА/ДТА холодного клінкерного борошна від фабрик CBR Antoin, CBR Lixhe і ENCI Maastricht

CCM	Неорганічний CO ₂	Органічні сполуки+вода	CaCO ₃	Похідний неорганічний CO ₂	Похідний CaCO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃	Енергія декарбонізації CaCO ₃
Матеріал	Вимірювання ТГА (мас.%)	Вимірювання ТГА (мас.%)	Обчислення ТГА (мас.%)	Вимірювання ТГА (мас.%)	Вимірювання ТГА (мас.%)	ДТА (мкВ·с/мг)	ДТА (мкВ·с/мг)	ТГА (Дж/г)	ТГА (Дж/г)
CCM/Ant/Ref	34.0	0.6	77.3	34.3	78.0	213.4	206.3	1378	1390
CCM/Ant/FC	29.7	4.8	67.6	31.7	72.1	190.5	179.7	1205	1284
CCM/Lxh/Ref	32.5	0.5	73.9	31.8	72.2	189.3	203.0	1318	1287
CCM/Lxh/FC	16.9	9.3	38.4	19.5	44.3	105.9	115.3	685	800
CCM/Maa/Ref	34.2	0.0	77.7	33.9	77.0	219.3	215.7	1385	1373
CCM/Maa/FC	33.3	1.2	75.8	32.9	74.7	199.7	209.3	1350	1332

Це здійснюється шляхом обчислення енергії декарбонізації CaCO₃ за результатами аналізу CCM методом ТГА/ДТА й обчислення енергії декарбонізації за результатами аналізу методом вихідних матеріалів методом ТГА/ДТА з урахуванням складу, обчисленого по таблиці 5. Той факт, що два повністю незалежні обчислення дають порівнянні результати, доводить, що інтерпретація результатів аналізу методом ТГА/ДТА була об'єктивною, а також правильною, і її можна, таким чином, використовувати для оцінки зменшення викидів CO₂, а також збільшення енергії декарбонізації за рахунок використання ARM.

3.3. Дослідження методом РФА

Результати дослідження кінцевих клінкерів методом РФА, які представлені в таблиці 11, показують масові процентні частки, які відрізняються від результатів обчислень по рівняннях Богга на основі результатів хімічного аналізу кінцевого клінкеру, представлених у таблиці 10.

Таблиця 11

Мінералогічний аналіз методом РФА кінцевих клінкерів, виготовлених в статичній випалювальній печі, в масових процентах

Клінкер	Cl/Ant/Ref	Cl/Ant/FC	Cl/Lxh/Ref	Cl/Lxh/FC	Cl/Maa/Ref	Cl/Maa/FC
Аліт (C ₃ S)	64.52	64.50	65.04	62.72	71.33	70.58
Беліт (C ₂ S)	19.73	20.61	14.93	17.61	8.56	9.79
Алюмінат	1.79	2.58	3.68	1.56	4.64	4.22
Ферит (C ₄ AF)	12.86	11.23	15.87	17.61	14.89	14.53
Вільне вапно	0.23	0.51	0.23	0.28	0.35	0.75
Периклаз	0.39	0.19	0.18	0.22	0.23	0.13
Арканіт	0.32	0.20	0.07	-	-	-

Аналогічно тому, що зазначено в параграфі 3.1, результати хімічного аналізу знаходилися у відповідності з очікуваними результатами, а також відповідали середнім значенням для клінкерів, виготовлених протягом першого півріччя 2011 р. на трьох фабриках, які представлені в таблиці 3. Відмінність між вмістом C₃A і C₄AF, виміряним методом РФА, й відповідними значеннями, обчисленими по рівняннях Богга, виникає на основі самого методу. По суті, рівняння Богга являють собою просто оцінки, які описують фази, що утворюються, коли можуть бути забезпечені ідеальні умови виготовлення клінкеру. Аналіз методом РФА показує фактичний мінералогічний склад, який існує власне у реального клінкеру. Хоча, з точки зору дослідження можливого впливу ARM на мінералогічний склад клінкеру, надійне й об'єктивне порівняння класичних клінкерів і альтернативних клінкерів можна здійснювати, використовуючи будь-який з даних способів. Для випалювальних печей фабрик CBR Antoin і ENCI Maastricht

можна відзначити, що введення 13,28 мас. % оброблених в автоклаві високощільних волокнистих цементних плит ARM (Antoing) або введення 6,01 мас. % оброблених в автоклаві середньощільних волокнистих цементних плит ARM (Maastricht) не здійснювало значного впливу на мінералогічний склад клінкерів (таблиці 10 і 11). У випадку випалювальної печі CBR Lixhe можна відзначити, що вміст аліту (мас. %) в альтернативному клінкері (Cl/Lxh/FC) виявляється нижче в порівнянні з класичним клінкером (Cl/Lxh/Ref) згідно з аналізами методом РФА й обчисленнями по рівняннях Богга. Оскільки різниця вмісту аліту (мас. %) між Cl/Lxh/Ref і Cl/Lxh/FC виявляється більше в результаті аналізу методом РФА (-2,32 мас. %), ніж в результаті обчислення по рівняннях Богга (-1,6 мас. %), можна зробити висновок, що різниця вмісту аліту (мас. %) виникає не тільки в результаті малої різниці хімічного складу двох клінкерів. По суті, дана різниця показує, що при однаковому хімічному складі, найбільш імовірно, все ж таки існує вплив отвердженого на повітрі ARM на мінералогічний склад альтернативного клінкеру. На основі таблиці 10 можна відзначити, що альтернативні клінкери CBR Lixhe мають достатньо високий вміст SO_3 у порівнянні з порівняльним клінкером, але він є нижче, ніж результат обчислення по програмі моделювання (таблиця 4). Те ж саме можна відзначити для клінкерів CBR Antoing, де порівняльні, а також альтернативні клінкери мають високий вміст SO_3 , але він все ж таки є нижче, ніж результати обчислення. Крім того, вміст лугу у всіх клінкерах виявляється нижче, ніж вміст згідно з моделюванням. Можна відзначити, що деякі коефіцієнти DoS (1) не відповідають рівновазі: обидва клінкери CBR Antoing відповідали межам, так само, як і альтернативні клінкери CBR Lixhe, але всі клінкери ENCI Maastricht і, зокрема, класичний клінкер CBR Lixhe мали коефіцієнт DoS, який виявився надмірно низьким. Аналогічно тому, що описано в параграфі 2.1, надлишок лугу приводить до зменшення в'язкості розплаву, у результаті чого збільшується утворення аліту. По суті, причина цих відхилень полягає в тому, що статична випалювальна піч має інші коефіцієнти збагачення (2), ніж реальні клінкерні випалювальні печі, які моделювали, використовуючи програму моделювання, таку як програма, описана в параграфі 2.1. По суті, коефіцієнти збагачення статичної випалювальної печі виявляються значно менше, ніж коефіцієнти збагачення реальних клінкерних випалювальних печей. Відсутній газовий потік, що рухається в протилежному напрямку відносно потоку гарячого клінкерного борошна (HCM), який рухається в напрямку до більш холодних областей клінкерної випалювальної печі, що дозволяє лугу й SO_3 повертатися в потік HCM, як це описано на фіг. 5. Крім того, співвідношення між об'ємом газу над масою HCM і самою масою HCM є значно більше, ніж у реальних клінкерних випалювальних печах. Оскільки при 1450°C луг має більш високу леткість, ніж SO_3 , у статичній випалювальній печі його вміст виявляється значно нижче, так само як і вміст SO_3 (мас. %) знижується значною мірою. Зменшення утворення аліту в альтернативному клінкері Lixhe за допомогою використання отвердженого на повітрі ARM можна пояснити, таким чином, різницею впливу на коефіцієнт DoS підвищеного вмісту SO_3 (мас. %), що забезпечує отверджений на повітрі ARM, і, з іншого боку, впливу статичної випалювальної печі на леткість SO_3 і лугу. У випадку реальної клінкерної випалювальної печі CBR Lixhe з реальними коефіцієнтами збагачення, різниця утворення аліту може, імовірно, зменшуватися. Якщо різниця коефіцієнтів DoS все ж присутня, її могла б компенсувати пристосована паливна суміш. Таким чином, на основі результатів дослідження методом РФА можна зробити висновок, який полягає в тому, що використання волокнистого цементу ARM не здійснює значного впливу на хімічний і мінералогічний склад альтернативного клінкеру, що виготовляється, у порівнянні з використанням класичних вихідних матеріалів.

3.4. Оцінка впливу на споживання енергії: калориметричне дослідження

Значення енергії декарбонізації обчислені згідно з параграфом 3.2 і представлені в таблицях 8 і 9. Ці значення енергії декарбонізації разом з різними значеннями вищої теплотворної здатності CCM (параграф 1.3.) і вибраного волокнистого цементного ARM, які визначені калориметричним аналізом, представлені на графіках Фіг. 10 і 11. Середні сухі вихідні склади чотирьох типів ARM представляють співвідношення між трьома типами органічних волокон в отвердженому на повітрі ARM: целюлоза, PVA і PP. Для обробленого в автоклаві ARM, тільки целюлоза використовується як органічні волокна. На жаль, виявилось неможливим визначення цих сухих вихідних складів. Аналіз вибраного ARM методом ТГА/ДТА робить можливим розділення втрати маси при прожарюванні в інтервалі від 100 до 1000°C на частину декарбонізації й частину випаровування органічних сполук і хімічно зв'язаної води. Оскільки частина декарбонізації являє собою видалення CO_2 , може бути обчислена частина сумарного вмісту вуглецю (таблиця 6), яка належить до CO_2 , що визначає вміст C (мас. %), пов'язаний з органічними волокнами. Знаючи молекулярну масу кожної органічної речовини, що складає волокно, і середнє співвідношення між трьома типами органічних волокон в отвердженому на повітрі ARM, можна обчислити масовий процентний вміст органічних волокон в ARM. Сумарний

масовий процентний вміст цих органічних волокон показує вміст хімічно зв'язаної води, якщо відома частина органічних сполук і хімічно зв'язаної води, яка вимірюється методом ТГА/ДТА. Масовий процентний вміст органічного волокна й хімічно зв'язаної води в альтернативному ССМ визначений по використовуваному масовому процентному вмісту ARM (таблиця 5) і представлений на Фіг. 8 і 9. Нижча теплотворна здатність складає приблизно 17520 Дж/г у випадку целюлози, приблизно 21310 Дж/г у випадку полівінілового спирту (PVA) і приблизно 42660 Дж/г у випадку поліпропілену (PP). Значення нижчої теплотворної здатності ССМ і вибраного ARM, одержані по обчислених значеннях масового процентного вмісту й нижчої теплотворної здатності органічних волокон, представлені на Фіг. 8 і 9. Можна відзначити, що значення вищої теплотворної здатності зразків ССМ і використовуваного волокнистого цементу є близькими до сумарної енергії. Це доводить, що обчислення, які здійснювали для визначення масового процентного вмісту органічних волокон і, таким чином, також і вмісту хімічно зв'язаної води в ARM і ССМ, являють собою їх склади. Згідно з оцінкою авторів, кількість хімічно зв'язаної води в середньому складає 7,8 мас. % у гофрованих волокнистих цементних листах, 6,5 мас. % у волокнистому цементному покрівельному шифері, 8,4 мас. % у середньощільних волокнистих цементних плитах і 9,5 мас. % у високощільних волокнистих цементних плитах. Вміст портландцементу (мас. %) в ARM може бути обчислений, якщо відомий середній вміст сухих вихідних компонентів і хімічно зв'язаної води (мас. %) в ARM, що показує сумарний вміст пасти (мас. %), присутньої в ARM. Співвідношення хімічно зв'язаної води й пасти (мас. %), присутньої у вибраному ARM, складає 8,7 мас. % для зразка покрівельного шиферу (ARM/RS/S7), 23,8 мас. % для зразка високощільної волокнистої цементної плити (ARM/HD/S8) і 20,4 мас. % для зразка середньощільної волокнистої цементної плити (ARM/MD/S5). Аналогічно тому, що представлено в параграфі 1.2, виробничий процес обробки в автоклаві створює ідеальні умови для повної гідратації цементу, що пояснює високий вміст хімічно зв'язаної води (мас. %). Дані умови не присутні у виробничому процесі отвердження на повітрі, що приводить до значно меншого вмісту хімічно зв'язаної води (мас. %). В обох виробничих процесах інші вихідні матеріали, такі як тонкодисперсний діоксид кремнію й воластоніт, які складають сухі вихідні склади, можуть утворювати в невеликих кількостях продукти гідратації (параграф 1.2). Аналогічно тому, що відзначила Lucia Alarcon-Ruiz, хімічно зв'язана вода вивільняється при температурі, що складає від 100 до 550 °C. Здійснюються три основні реакції розкладання, у яких вивільняється вода, а саме: розкладання гіпсу, еtringіту й частини гідратів карбоалюмінатів в інтервалі від 110 до 170 °C, втрата хімічно зв'язаної води при розкладанні C-S-H і іншої частини гідратів карбоалюмінатів в інтервалі від 180 до 300 °C і, нарешті, дегідроксилювання портландиту в інтервалі від 450 до 550 °C. Два різні значення енергії ендотермічних процесів можна визначити аналізом методом ТГА/ДТА при вимірюванні в інтервалі від 30 до 600 °C цементних паст, таких як пасти, описані в параграфі 1.3. Перший процес спостерігається в інтервалі від 150 до 250 °C, і другий процес спостерігається в інтервалі від 400 до 500 °C. Крім того, методом ТГА/ДТА можна визначити вміст цементу (мас. %) і хімічно зв'язаної води (мас. %) для кожної цементної пасти. Значення ендотермічної енергії, яка потрібна для випаровування хімічно зв'язаної води, визначали, здійснюючи аналізи методом ДСК тих же цементних паст. Дані значення енергії віднімали з обчислених значень теплоємності портландцементу (мас. %), що міститься у цементних пастах, і наносили на графік Фіг. 10 як функцію співвідношення хімічно зв'язаної води й пасти. Питома теплоємність портландцементу складає 0,84 кДж/кг/К. Було виявлене гарне лінійне співвідношення. За допомогою використання співвідношення хімічно зв'язаної води й пасти (мас. %), які були визначені для вибраних ARM, значення енергії, необхідної для здійснення цих реакцій розкладання в вибраних ARM і альтернативних ССМ, були обчислені методом регресії за даними на Фіг. 8 і 9. Чітко видний значний виграш енергії в результаті зменшення енергії ендотермічного процесу декарбонізації. Крім того, існує баланс, на користь першої, між енергією, що надходить у результаті екзотермічних реакцій розкладання органічних волокон, і енергією, що втрачається в результаті випаровування хімічно зв'язаної води. Можна із впевненістю відзначити, що виграш енергії внаслідок зменшення енергії ендотермічного процесу декарбонізації (таблиця 9) буде повністю компенсований можливим використанням невеликої енергії екзотермічного розкладання органічних волокон.

3.5. Дослідження методами ГХ-МС і МС

Два вибрані типи волокнистого цементу ARM, а саме ARM/RS/S7 і ARM/HD/S8, нагрівали в трьох окремих дослідженнях від кімнатної температури до 390, 500 і 800 °C. Ці температури були досягнуті протягом трихвилинного періоду. Леткі речовини і гази, що утворюються, збирали протягом п'яти хвилин з моменту закінчення нагрівання, а потім їх піддавали аналізу методами ГХ-МС і МС. При порівнянні інтегральних обчислень вмісту CO і CO₂ шляхом

вимірювання графіків, одержаних методом МС і представлених на Фіг. 11, стає очевидним, що утворення низькомолекулярних газів CO і CO₂ у процесі термічного розкладання отвердженого на повітрі й обробленого в автоклаві ARM збільшується при підвищенні максимальної температури розкладання, наприклад, у випадку термічного розкладання целюлози. Хоча ці обчислення можна розглядати як умовні, вони можуть бути об'єктивно використані для порівняння утворення газів CO і CO₂ у трьох окремих дослідженнях при температурах 390, 500 і 800°C. Крім того, збільшується утворення, а також різноманітність високомолекулярних летких речовин, які вимірюються методом ГХ-МС, коли максимальна температура розкладання обробленого в автоклаві ARM збільшується до 800°C, як продемонстровано на Фіг. 12 і 13. Аналогічно тому, що було описано в літературі відносно термічного розкладання целюлози, сумарне утворення високомолекулярних летких речовин збільшувалось, коли максимальна температура розкладання збільшувалася від 390 до 500°C. Згідно з механізмом Бройдо-Шафізаде, левоглюкозан повинен утворюватися у високих кількостях. На жаль, спектр левоглюкозану не був зареєстрований в жодному із шести вимірювань методом ГХ-МС. Хоча була виділена скляна трубка, спостерігався бурий осад у напрямку до газового хромато-мас-спектрометра. Автори припускають, що даний осад походить від левоглюкозану. Піролітична поведінка левоглюкозану при 400°C приводить до утворення парової фази й рідкої/твердої фази. У паровій фазі левоглюкозан перетворюється у гази, що не конденсуються (головним чином CO і CO₂), в той час як деревне вугілля і інші низькомолекулярні продукти, що конденсуються, утворювалися в рідкій/твердій фазі. Це могло б пояснити відсутність левоглюкозану за результатами аналізу методом ГХ-МС. Результати дослідження методом ГХ-МС зразків отвердженого на повітрі ARM відрізняються від результатів дослідження зразків обробленого в автоклаві ARM внаслідок присутності PVA і PP і меншого вмісту целюлози (мас. %). Ацетальдегід повинен утворюватися при температурі, що перевищує 420°C, у процесі термічного розкладання PVA. Велика різноманітність утворюваних летких речовин перешкоджає ідентифікації ацетальдегіду при дослідженнях методом ГХ-МС отвердженого на повітрі ARM. Хоча виявилось неможливим виявлення якісним і кількісним способом різних високомолекулярних летких речовин методом ГХ-МС, дане конкретне дослідження доводить, що введення волокнистого цементного ARM у більших кількостях на холодній стороні клінкерної випалювальної печі являє собою невдалу ідею. Навіть, коли клінкерна випалювальна піч є цілком сучасною й має циклонну теплообмінну башту для нагрівання ССМ протягом декількох хвилин до 800°C, може виявитися так, що множина летких речовин, що утворюються, повертається за допомогою газового потоку в області циклонної теплообмінної башті, що мають меншу температуру, викликаючи утворення відкладень, якщо вони повертаються у свій твердий стан, або, що ще гірше, випускаються через димову трубу, викликаючи перевищення граничних рівнів викидів. Осад на скляній трубці являє собою ідеальний приклад, який підтверджує дану заяву. Таким чином, більші кількості волокнистого цементного ARM слід вводити в гарячій зоні, такий як попередній випалювальний блок або попередній нагрівник, де даний матеріал буде нагріватися протягом декількох секунд до температури 900 °C, яка забезпечує повне термічне розкладання органічних волокон.

4. Висновки

Як можна помітити в різних параграфах, волокнисті цементні перероблені матеріали представляють інтерес як альтернативні вихідні матеріали для виготовлення портландцементного клінкеру. Було показано, що, у порівнянні із ситуацією, у якій чистий вапняк використовується в холодному клінкерному борошні, виявляється можливим скорочення неорганічних викидів CO₂, а також використання енергії декарбонізації. Крім того, було продемонстровано, що на хімічний і мінералогічний склад кінцевих клінкерів не здійснювало значного впливу використання волокнистих цементних матеріалів. Внаслідок сталості його складу, а також його хімічної стійкості, волокнистий цемент являє собою надійний вихідний матеріал. Однак при використанні на практиці ці матеріали слід вводити в гарячу зону технологічного процесу, у якому використовується, наприклад, попередній випалювальний блок або попередній нагрівальний блок, щоб забезпечувати повне термічне розкладання органічних волокон по фізичних і хімічних міркуваннях, таких як запобігання відкладенням у фільтраційній системі й перевищення граничних рівнів викидів органічних летких речовин. Можлива втрата енергії, через обхід циклонної теплообмінної башти як найбільш вигідний в енергетичному відношенні спосіб нагрівання, повинна бути мінімальною, оскільки реакція, що витрачає максимальну кількість енергії, в цих циклонах, а саме декарбонізація CaCO₃, буде практично відсутня у волокнистому цементі ARM. Були кількісно визначені можливі енергетичні вигоди за рахунок використання волокнистого цементу в порівнянні з вапняком, що надходить від екзотермічного розкладання органічних сполук, а також за рахунок зниження енергії

декарбонізації. Разом з оцінкою споживання енергії, необхідної для вивільнення хімічно зв'язаної води, було представлено, що використання волокнистого цементу як вихідного матеріалу для виробництва клінкеру знижує сумарне споживання енергії в порівнянні з використанням класичних вихідних матеріалів, не погіршуючи при цьому ні фізичних, ні хімічних, ні мінералогічних властивостей. Разом із вже наявними альтернативними горючими матеріалами й вихідними матеріалами, це слід розглядати як спосіб забезпечення відповідності Ініціативи по сталому розвитку цементної промисловості.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виготовлення цементного клінкеру в системі, яку складають циклонна теплообмінна башта (11) з циклонами (1-5) і з попереднім випалювальним блоком (10), у якому паливо згоряє, забезпечуючи циклонну теплообмінну башту (11) теплом, й обертова барабанна випалювальна піч (15), яка має щонайменше один завантажувальний кінець (14) і яка нагрівається за допомогою додаткового палива, причому в даному способі вихідне клінкерне борошно проходить через вищезгадану циклонну теплообмінну башту (11) і попередньо нагрівається, вищезгадане паливо згоряє у вищезгаданому попередньому випалювальному блоці (10), утворюючи в циклонній теплообмінній башті (11) гарячу зону, у якій вихідне клінкерне борошно нагрівається до температури, що складає щонайменше 800 °С, і піддається випалюванню, а потім нагріте й випалене вихідне клінкерне борошно надходить із циклонної теплообмінної башти (11) через завантажувальний кінець (14) обертової барабанної випалювальної печі (15) у дану обертову барабанну випалювальну піч (15), у якій вихідне клінкерне борошно додатково нагрівають й плавлять, і розплавлене вихідне клінкерне борошно потім охолоджують, утворюючи цементний клінкер, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал, який містить органічні волокна і має вміст неорганічного матеріалу, який складає щонайменше 80 % сухої маси, додають у вищезгаданій гарячій зоні у вищезгадане вихідне клінкерне борошно й нагрівають у вищезгаданій гарячій зоні протягом менше ніж 5 секунд до температури, що складає щонайменше 800 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал додають у попередньому випалювальному блоці (10) у вихідне клінкерне борошно.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що волокнистий цемент додають у формі сухого порошку у вищезгаданій гарячій зоні у вищезгаданий вихідний клінкерний матеріал.

4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що в циклонній теплообмінній башті (11) утворюють висхідний газовий потік, у якому волокнистий цементний матеріал диспергують у вищезгаданій формі сухого порошку.

5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що вищезгаданий висхідний газовий потік проходить через попередній випалювальний блок (10), причому газ, що міститься у вищезгаданому висхідному газовому потоці, має тривалість знаходження в попередньому випалювальному блоці (10), що складає щонайменше 2 секунди й переважно щонайменше 3 секунди.

6. Спосіб за п. 4 або 5, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал видаляють з висхідного газового потоку за допомогою одного з вищезгаданих циклонів (5) і направляють цим циклоном (5) у завантажувальний кінець (14) обертової барабанної випалювальної печі (15).

7. Спосіб за будь-яким з пп. 4-6, який **відрізняється** тим, що у вищезгадану циклонну теплообмінну башту (11) направляють кисень у такій кількості, що після випалювання вихідного клінкерного борошна й згоряння вищезгаданого палива в циклонній теплообмінній башті (11) висхідний газовий потік містить щонайменше 2 об. % і переважно щонайменше 3 об. % кисню.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал нагрівають протягом менше ніж 2 секунд до вищезгаданої температури, що складає щонайменше 800 °С.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал має вміст неорганічного матеріалу, що складає щонайменше 85 % сухої маси і переважніше щонайменше 90 % сухої маси відносно сумарної сухої маси волокнистого цементного матеріалу.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал складають волокнисті цементні листи, що переважно виготовляються за технологією Гатчека, які подрібнюють до вищезгаданої форми сухого порошку.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що вищезгаданий волокнистий цементний матеріал додають в кількості, що складає щонайменше 2 мас. %, переважно

щонайменше 5 мас. % і переважніше щонайменше 10 мас. % відносно сумарної маси вихідного клінкерного борошна й волокнистого цементного матеріалу.

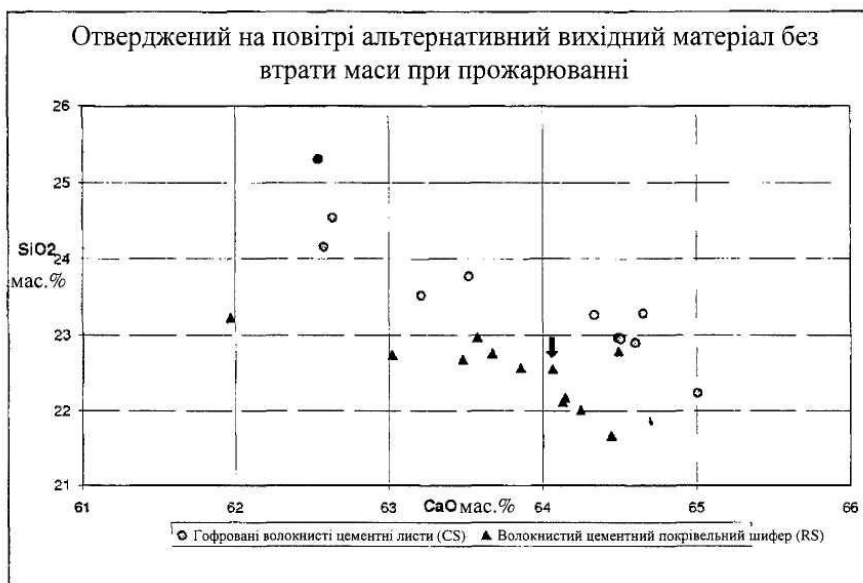
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що вищезгаданий волокнистий цементний матеріал нагрівають у вищезгаданій гарячій зоні до температури, що складає щонайменше 900 °C, зокрема, протягом менше ніж 5 секунд, більш конкретно протягом менше ніж 2 секунди.

13. Спосіб виготовлення цементного клінкеру в системі, яка включає обертову барабанну випалювальну піч (15), що має щонайменше один завантажувальний кінець (14), щоб приймати вихідний матеріал, причому волокнистий цементний матеріал, який включає органічні волокна і має вміст неорганічного матеріалу, який складає щонайменше 80 % сухої маси, вводять у вищезгаданий завантажувальний кінець (14) вищезгаданої випалювальної печі (15), який **відрізняється** тим, що вищезгадана система додатково включає попередній випалювальний блок (10), що має впускний кінець і випускний кінець, який з'єднують із завантажувальним кінцем (14) випалювальної печі (15), причому попередній випалювальний блок (10) своєю дією частково або повністю випалює вихідний матеріал, що проходить із впускного кінця попереднього випалювального блока (10) у завантажувальний кінець (14) випалювальної печі (15), і спосіб додатково включає стадію введення волокнистого цементного матеріалу в гарячу зону попереднього випалювального блока (10), яка знаходиться при температурі, що складає щонайменше 800 °C.

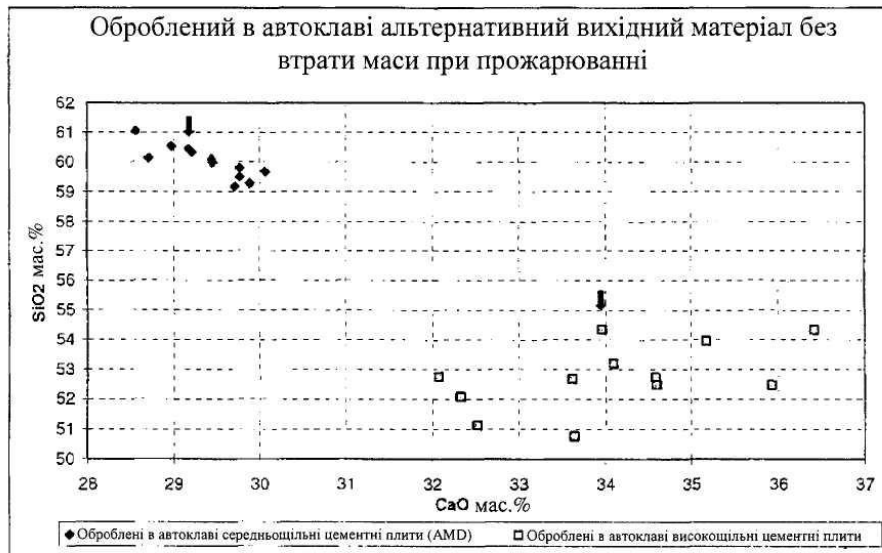
14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал додають у вищезгаданий вихідний матеріал у попередньому випалювальному блоці (10).

15. Спосіб за п. 13 або 14, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал нагрівають до температури вищезгаданої гарячої зони протягом від 1 до 5 секунд, переважно протягом менше ніж 2 секунди.

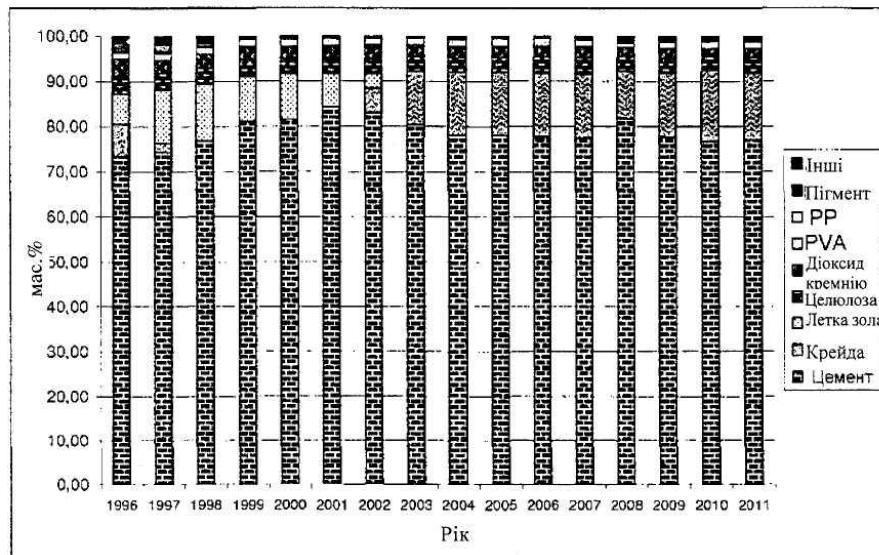
16. Спосіб за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що волокнистий цементний матеріал вводять у вищезгаданий попередній випалювальний блок (10) у формі сухого порошку.



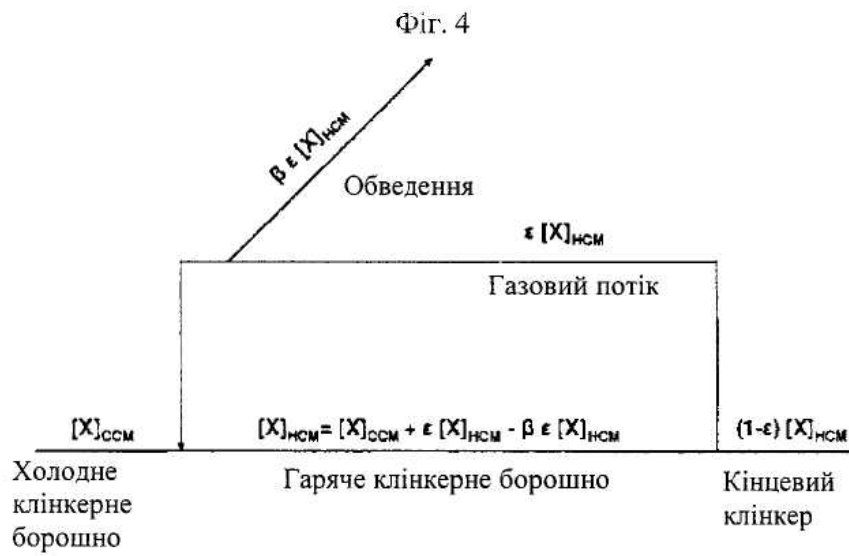
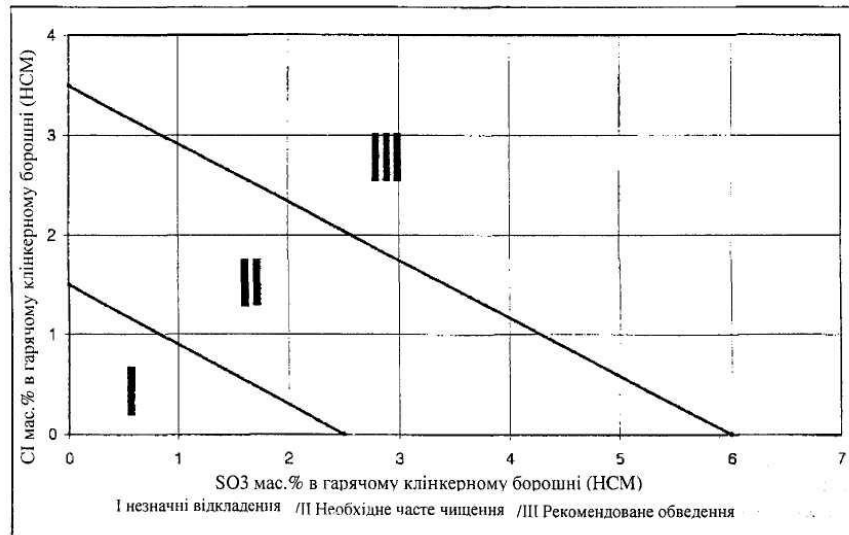
Фіг. 1



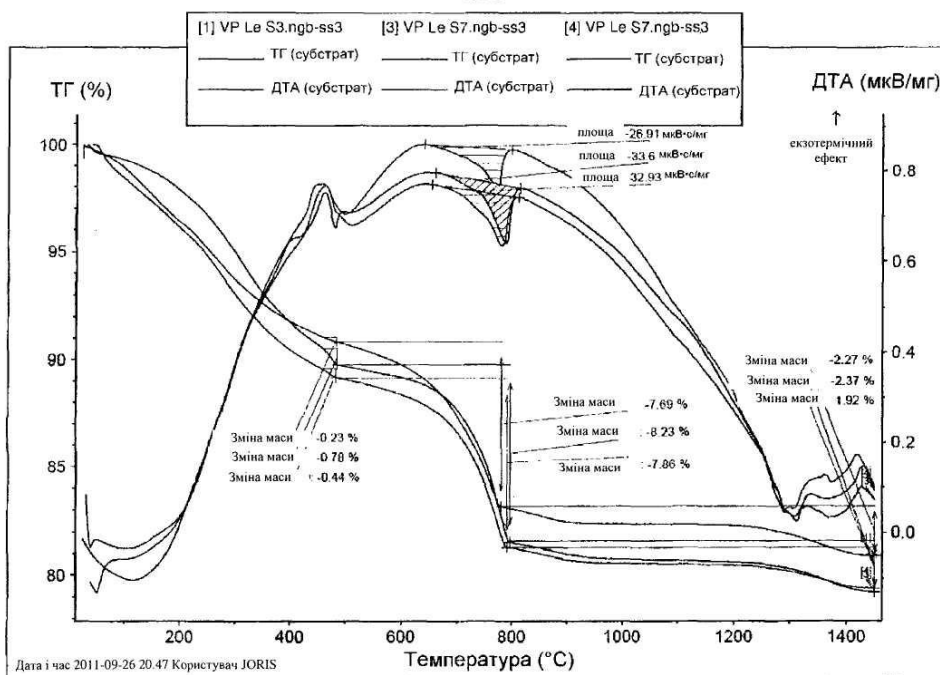
Фіг. 2



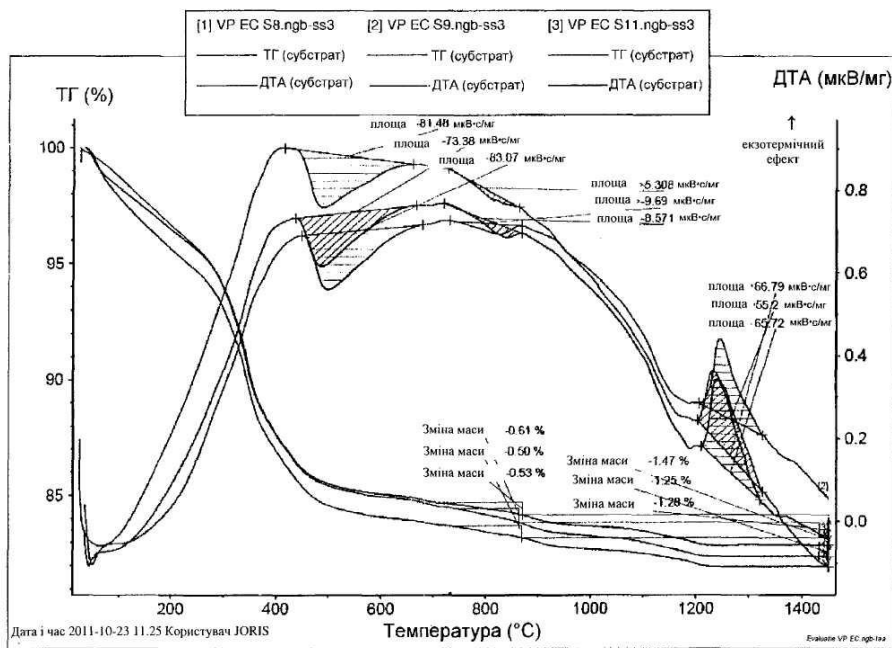
Фіг. 3



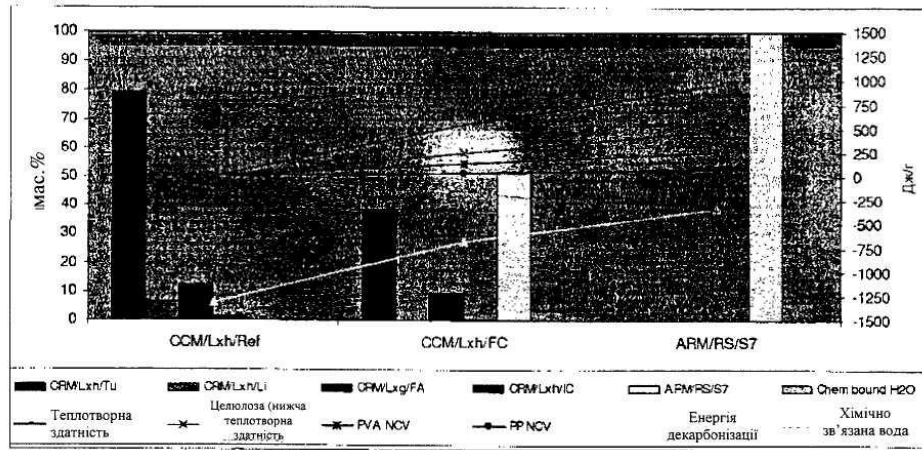
Фіг. 5



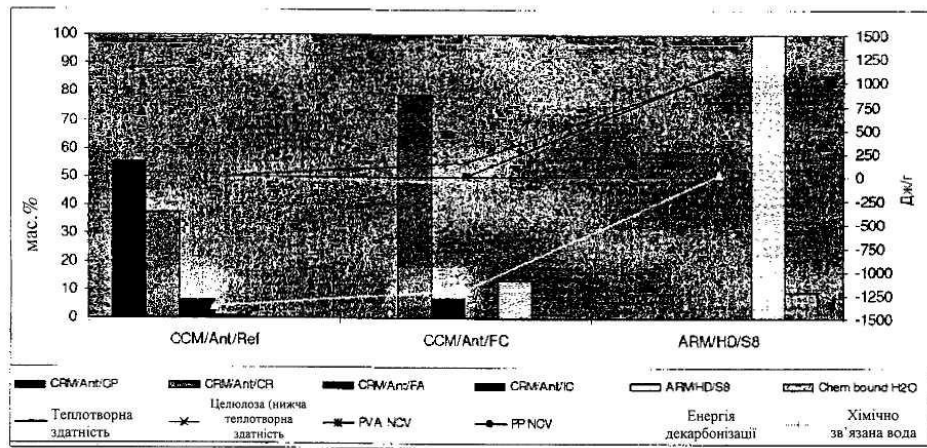
Фіг. 6



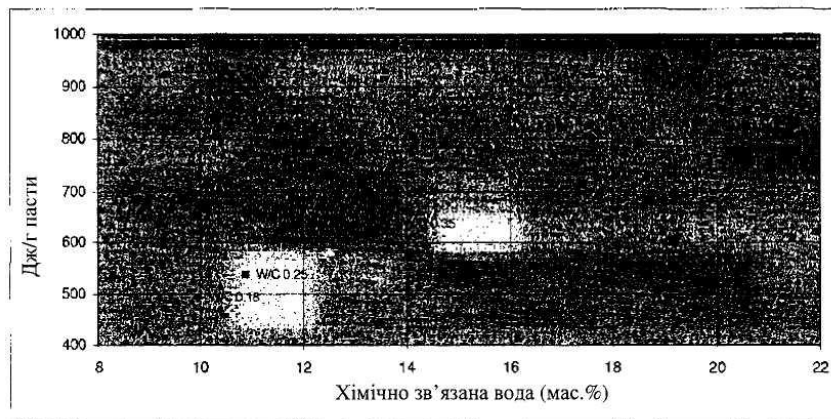
Фіг. 7



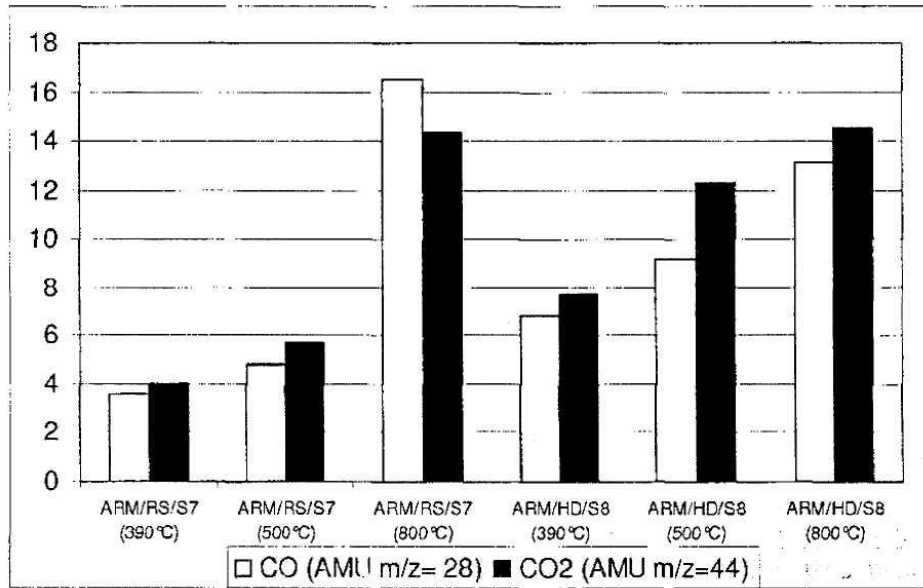
Фиг. 8



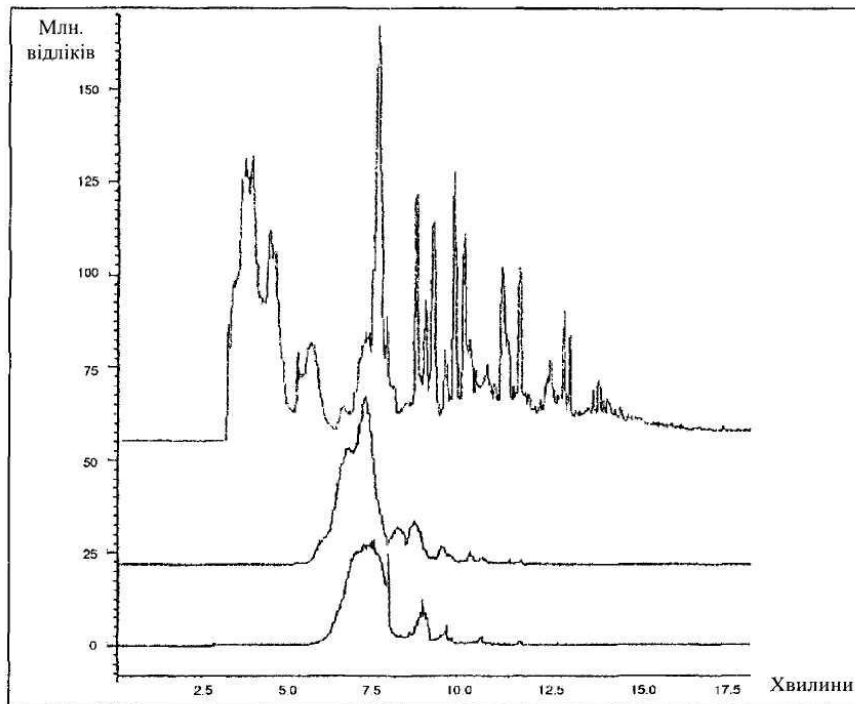
Фиг. 9



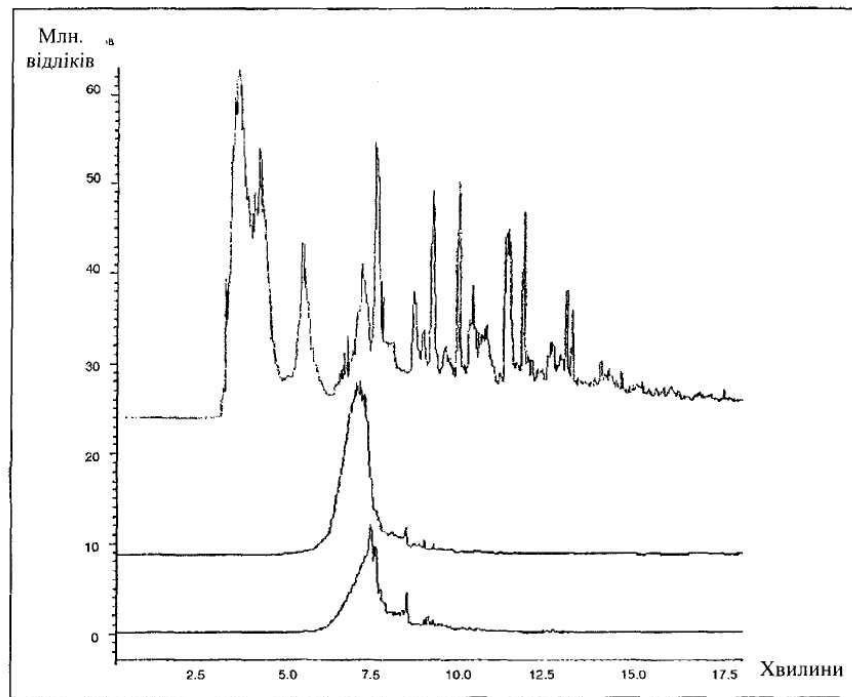
Фиг. 10



Фіг. 11



Фіг. 12



Фіг. 13

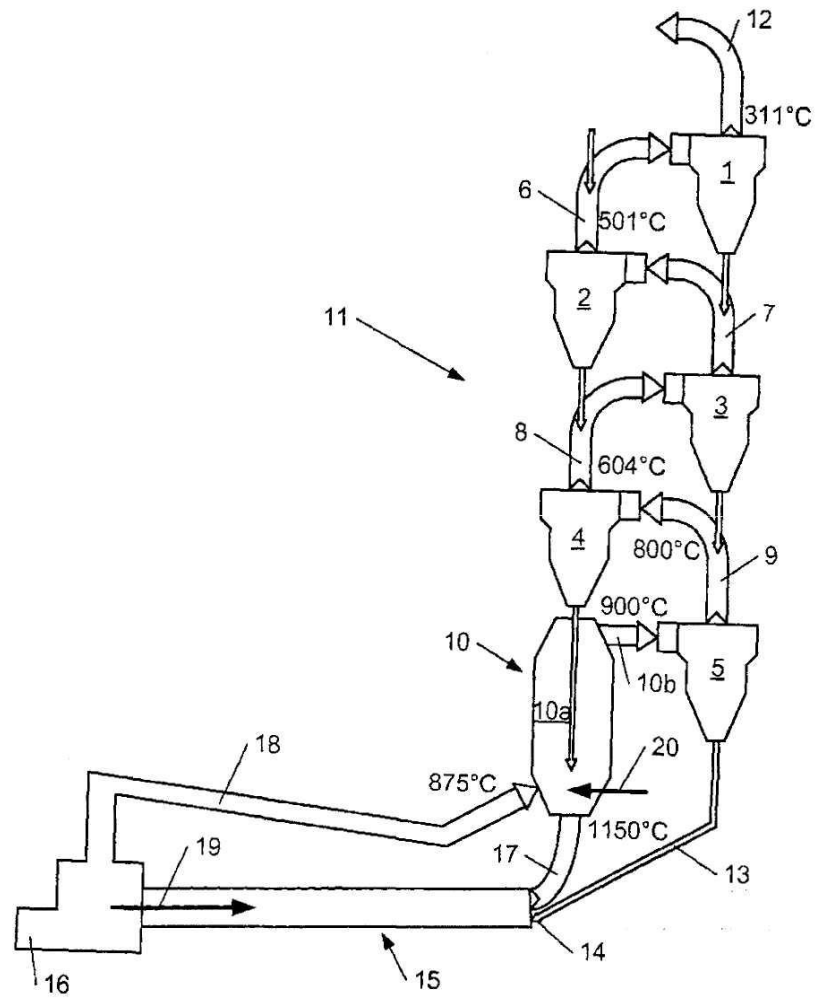


Fig. 14

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601