

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

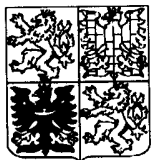
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**3923-98**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19622591**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 07. 99**  
(Věstník č. 7/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/02539**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/46496**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 04 B 7/44**  
**C 02 F 11/00**

(71) Přihlášovatel:

HEIDELBERGER ZEMENT AG, Heidelberg,  
DE;

(72) Původce:

Erhard Helmut S., Wiesloch, DE;  
Schneider Volker, Triefenstein, DE;  
Korf Paul, Mainz, DE;

(74) Zástupce:

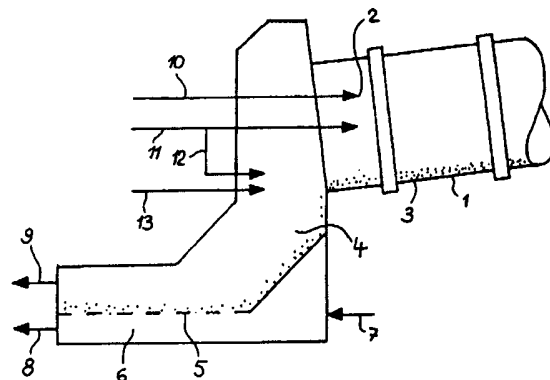
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,  
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob zhodnocení odpadních látek pro  
výrobu slínku portlandského cementu**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby cementového slínku v rotačních pecích při nahrazení surovinových materiálů a paliv minerály a hořlavými podíly obsahujícími nepředsušené odpadní látky s obsahem vlhkosti až 65 %. Způsob umožňuje látkové a termické zhodnocení odpadních látek při současném šetření jílovitých a palivových zdrojů, odlehčení a současně snížení emisí, především  $\text{No}_x$ , u cementářských pecí.



## Způsob zhodnocení odpadních látek pro výrobu slínku portlandského cementu

### Oblast techniky

Vynález popisuje nový způsob látkového a termického využívání odpadních látek obsahujících vodu, minerály a spalitelné podíly, zejména z papírenského průmyslu, pro výrobu slínku portlandského cementu v cementářských pecích.

### Dosavadní stav techniky

U řady průmyslových procesů se produkují ve větším množství kaly, které obsahují ve větších množstvích vodu (30 - 70%), spalitelné organické substance (10 - 30%) a minerální plniva, zejména jíl, křemičitan nebo vápno (10 - 50%). Typickým příkladem je odpadní kal vznikající při recyklaci starého papíru nebo pigmentů. Protože další zpracování takových produktů nepřichází nejčastěji v úvahu, je nutné je deponovat nebo spalovat, přičemž opět vzniká značné množství popela, který se musí deponovat. Vysoký podíl vody je pro oba způsoby mimořádně rušivý, proto se tyto odpadní látky v minulosti často při vysokých investičních nákladech předsoušely. Všeobecný úbytek a zdražení možnosti ukládání kalů a mrhání odpadními látkami obsaženými v kalových odpadech a termickou energií obsaženou v organických součástech však nutí k tomu, aby se hledal způsob, zhodnotit tyto látky také jiným způsobem.

Jako příklad lze uvést výrobu papíru. Při výrobě papíru jako plniva a pro zkvalitnění povrchu používané jílovité materiály zbývají při zpracovávání starého papíru, spolu s jemně vláknitou buničinou, jako odpadní látka. Tato odpovídá následnému průměrnému složení :

|                |               |                |                       |
|----------------|---------------|----------------|-----------------------|
| Sušina         | asi 35 - 65 % | podíl hořlavin | asi 10 - 35 %         |
| voda           | asi 65 - 35 % | výhřevnost     | asi 3000 - 4000 kJ/kg |
| podíl minerálů | asi 10 - 30 % |                |                       |

Látkové a termické zhodnocení takových nesusušených a neošetřených papírových látek v množstvích která by stála za zmínku, ztroskotala dosud na vhodných způsobech a zařízeních, která by umožnila hospodárná a ekologicky únosná zhodnocení. Proto se musí odpadní látky předpokládat na zbytkový obsah vody 10 - 30 % při vysokých investičních nákladech.

#### Podstata vynálezu

Proto vznikl úkol nalézt způsob, jak by se odpadní látky obsahující vodu a minerální a spalitelné podíly mohly dále zpracovávat bez předcházejícího sušení a bez vzniku odpadu určeného na skládku.

Tento úkol je řešen znaky hlavního nároku, které podporují znaky závislých nároků.

Z AT 394 711 B případně EP 0 488 989 B1 je již známo přidávat při výrobě cementového slínku u tak zvaného sekundárního vypalování u vstupu pece méněhodnotné hořlaviny, například odpady pryže, uhlí obsahující skrávku, olejový kal a podobné, aby se tím kryla část spalovací energie nutné pro kalcinování v předehříváči surovinové moučky. Jak je v těchto podkladech uvedeno, jsou hořlaviny, které jsou tak vlhké, že nutně vynaložené výparné teplo pro sušení materiálu nedostačuje nebo nepřináší podstatný zisk energie, v této souvislosti nevhodné. Proto bylo navrženo, sušit takové méněhodnotné hořlaviny nejdříve teplem spalin pece a přidávat vysušené a proto na energii bohaté zbytky sekundárnímu spalování.

U tohoto způsobu se jeví jako problematické, že produkty určené k sušení mohou uvolňovat spalitelné a/nebo páchnoucí plynné součásti, které ačkoliv projdou cyklonovým odlučovačem zůstávají ve spalinách a musí se nákladným dodatečným čištěním eliminovat spalováním nebo jiným způsobem. Jako výhodné se přitom prokazuje, že v odpadních

látkách obsažené minerální složky, odpovídající ve značné míře složkám surovinové moučky pro výrobu slínku, se znovu získají a že organické složky slouží získání energie. Jako nevýhodné se projevuje, že pro sekundární spalování u vstupu do pece používaný odpadní vzduch z rotační pece obsahuje srovnatelně málo kyslíku, takže při sekundárním spalování takové odpady případně zcela neshoří a spaliny mohou obsahovat CO a uhlovodíky.

Vzniká proto přídatný úkol provádět zpracování odpadních látek při výrobě cementu tak, aby spaliny pokud možno obsahovaly co nejméně  $\text{No}_x$  a CO.

Překvapivě se tento úkol vyřeší, když se vodu, minerální a hořlavé podíly obsahující odpadní látky bez předcházejícího sušení nezavádějí do sekundárního ohniště případně do podávání surovinové moučky, ale přímo do primárního ohniště nebo paralelně k tomu do vedlejšího systému odpadního tepla válcové rotační pece. Vysoká teplota hořlavých plynů ( $1400 - 2000^\circ \text{C}$ ) případně vynášených slínků portlandského cementu na tomto místě ( $800 - 1200^\circ \text{C}$ ) způsobují, že podíl vody ve vneseném kalu se explozivně vypaří a v ní obsažené pevné složky rozptýlí v nejjemnější formě tak, že hořlavé složky v přebytku kyslíku rychle a zcela shoří. Minerální složky se sekundárním vzduchem vynášejí z chladiče do slínkové zóny pece. Tam působí jako popel z uhlí a účastní se vytváření slínkového minerálu. Tímto způsobem se mohou například přivádět suroviny pocházející z papírenského průmyslu i ve větším množství, až do 5 hm.%, stanoveno jako suchá substance k množství pecní moučky, aniž by se negativně ovlivnila kvalita slínku cementu a současně se šetří cenný prostor skládky odpadu.

Vynález umožňuje, aby se část pro výrobu slínku nutného množství termické energie a minerálů kryla nesušenými, neošetřenými odpadními látkami z papírenského průmyslu, zatímco se zbývající část vnáší obvyklým způsobem s primárními surovinami vápno a jíla a fosilními palivy, jako je uhlí.

## Porovnání rozborů (v % hmotn.)

|                                | Kamenouhelný popílek<br>i.a. | Surový jíl<br>i.a. | Popel z<br>odpadních<br>látek i.a. |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| Ztráta žíháním                 | 3,0                          | 10,4               | 4,3                                |
| SiO <sub>2</sub>               | 44,2                         | 52,3               | 36,8                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33,2                         | 24,7               | 24,1                               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,4                          | 6,1                | 1,1                                |
| CaO                            | 5,2                          | 4,4                | 28,7                               |
| MgO                            | 2,5                          | 0,1                | 3,4                                |
| K <sub>2</sub> O               | 2,8                          | 0,8                | 1,2                                |
| SO <sub>3</sub>                | 0,7                          | 1,1                | 0,4                                |
|                                | 100,0                        | 99,9               | 100,0                              |

Popely z odpadních látek odpovídají na vápno bohatému popelu z uhlí nebo na vápno bohatému jílu.

Z DE 40 22 181 A1 je již známo, že se mohou zavádět předem zmenšené odpady umělých hmot rovněž do hlavního nebo vedlejšího systému odpadního tepla vypalovacího zařízení cementu a využívat je na tomto místě při získávání energie a úsporách primárního paliva. Přitom je rozhodující, aby zaváděné odpady umělých látek byly pokud možno suché a měly vysokou výhřevnost. Že může být výhodné, zavádět na tomto místě srovnatelně mokré, jíl obsahující a pokud vůbec, pak aspoň nižší výhřevnost vykazující odpadní látky, nelze z tohoto spisu vyvozovat.

Systém pece na výrobu slínku portlandského cementu se skládá z hlavního tepelného systému a vedlejšího tepelného systému. Pod pojmem hlavní tepelný systém se rozumí vlastní rotační pec, pod pojmem vedlejší tepelný systém jednak predehříváč

materiálu určeného k vypalování, jednak chladič vypalovaného materiálu vedlejšího systému odpadního tepla. Předehřívač a chladič jsou určené pro výměnu tepla mezi vypalovaným materiálem a topným plynem.

Pro výrobu slínku cementu jsou nutné přírodní minerály ve vápně (asi 75%), jílu (asi 20%), jakož i menší množství křemenného písku a železné rudy. Tyto látky se suší, jemně rozemelou, homogenizují, ohřívají v pecích na asi 1450 °C a vypalují se. Teploty plynu v nejteplejší zóně pece dosahují asi 2000 °C.

Primární surovina jíl je vodnatý křemičitan hlinitý rozličné krystalografické modifikace (kaolinit, illit, montmorillonit). Primární jíly se v první řadě používají pro výrobu vysoce hodnotných keramických výrobků (porcelánu, kameniny, ohnivzdorného materiálu, těsnícího materiálu skládek a.t.d.). Mimoto se dodává značné množství do průmyslu cementu pro nastavení hydraulických faktorů.

V papírenském průmyslu jako plnivo a ke zkvalitnění povrchu používaný jílovitý materiál spolu s jemně vláknitou buničinou zůstávají při zpracovávání starého papíru jako zbytek ve filtračním koláči. Hodí se pro náhradu jílu používaného jako primární surovina.

Jíl těženého původu v surovém cementovém materiálu nahrazující hlinitá a nesušená odpadní látka se nemůže vzhledem ke svým zbytkovým papírovým vláknům přidávat k surovinovému materiálu ve vstupu do předehřívače nebo ve vyšších stupních předehřívače. Vzhledem k vlhkosti materiálu a tím podmíněnými manipulačními těžkostmi, jakož pro zamezení plynných emisí (CO, sloučeniny CH), přichází v úvahu pouze vsázka do horké části hlavního tepelného nebo vedlejšího tepelného systému příslušného pecního systému.

Odpadní látka se může do pecního systému podávat v závislosti na obsahu vody různým způsobem. Je možné podávání tryskou hořáku jak do pece, t.j. do hlavního

tepelného systému, tak také do šachty chladiče mezi pecí a chladičem, t.j. do vedlejšího tepelného systému. U odpadních látek s obsahem vody 35 - 50 %, které se dají již dmýchat, se může uskutečnit podání existující tryskou hořáku u hlavy pece, je rovněž možné použít paralelně v hlavě pece zasazenou sekundární dmýchací trubku. Přitom se odpadní látka dodává do pece pneumaticky, voda se vypaří, buničina shoří v hlavním plameni a popel zvýší obsah popela primárního paliva, nejčastěji uhlí. Popel v palivu je pro vytváření slínkového minerálu příznivou složkou, protože se skládá z na vápno bohatých křemičitanů hlinitých a přispívá v zóně pece s vysokou teplotou vzhledem k nízkému rozsahu tavení k lepšímu slínkování a lepší fázi tavení. To zvýhodňuje jak tvoření  $C_3S$ , především resorpcí volným vápnem. Jemně rozdělené a vysoce reaktivní křemičitany hlinité odpadní látky tak přispívají zlepšenému vytváření slínkového minerálu.

Odpařením vlhkosti obsažené v odpadní látce v oblasti hlavního plamene se teplota plamene záměrně sníží a zvýšením inertního podílu popela se dosáhne pomaleji probíhající oxydace paliva v hlavním plameni. To způsobuje za zmínku stojící snížení termicky vytvářeného  $NO_x$  v hlavním plameni.

Přidávání odpadní látky na vstupu do chladiče vedlejšího systému odpadního tepla je možné při každém obsahu vody. Voda se vypaří v oblasti šachty chladiče, buničina shoří a jemně rozptýlené částice popela se odnášejí horkým sekundárním vzduchem do pece. Fyzikálně-chemické pochody vlivu popela na vytváření slínkového minerálu odpovídají pochodům při přidávání odpadní látky tryskou hořáku.

#### Příklady provedení vynálezu

Obr.1 schematicky poslední úsek zařízení rotační pece a

obr.2 čtyřiadvacetihodinový průběh křivek  $NO_x$  a CO

Na přiloženém obrázku 1 je schematicky znázorněn poslední úsek zařízení rotační pece. Zařízení má rotační buben 1, ve kterém se na neznázorněném vstupu vložené,

převážně z kysličníku vápenatého, kysličníku hlinitého, kysličníku železnatého a kysličníku křemičitého se skládající surovinové moučky vypalují vysokými teplotami plamene hořáku 2 na cementové slínky 3, které vlivem své tíže a otáčecího pohybu rotačního bubnu padají padací šachtou 4 vedlejšího systému odpadního tepla na chladicí rošt 5 chladiče 6, kde se ze své výchozí teploty přibližně 800 - 900 ° C zchlazují vzduchem přiváděným potrubím chladicího vzduchu 7 na konečnou teplotu přibližně 100 - 120 ° C. Dopravním zařízením slínku 8 se pak slínky přivádějí do neznázorněného uložistě slínku, případně k dalšímu zpracování. Odpadní chladicí vzduch se částečně potrubím odpadního vzduchu 9 a neznázorněnými výměníky tepla odvádí opět do volného prostoru, zbytek ohřátý horkým slínkem na asi 800 - 1000 ° C se padací šachtou 4 přivádí do rotačního bubnu a tím k hořáku 2, kde se spálí obsažený kyslík spolu s primárním palivem přiváděným přívodem paliva 10. Jako palivo se přednostně používají uhelný prach nebo olej. Odpadní látka přiváděná podle vynálezu se dmýchá buď potrubím 11 do nebo blízko u hořáku 2 v jemných částechkách nebo se zavádí potrubím 12 nad padací šachtou 4 do vedlejšího systému odpadního tepla. Pokud je odpadní látka příliš mokrá (>50 %) než aby se dala dmýchat, zavádí se rovněž do padací šachty 4 přívodem tuhé látky 13, například šnekovým dopravníkem nebo dopravním pásem.

Jak již bylo výše uvedeno, odpařuje se podíl vody obsažený v odpadní látce při styku s horkými slínky nebo s horkým sekundárním vzduchem v rotačním válci okamžitě a explozivně, takže se podíl tuhých látek velmi jemně rozptýlí. Hořlavé podíly se přitom jak ve vedleším systému odpadního tepla, tak také ve vlastním rotačním bubnu vlivem vysokého obsahu kyslíku v primárním vzduchu a pro vznět dostatečně vysoké teplotě přes 800 ° C rychle a dokonale spalují. Po odpařování a spalování zbývající jemně dispergované minerální složky odpadní látky se sekundárním vzduchem zanášejí do rotačního bubnu, kde se mísí se surovinovou moučkou a vynášejí se rovněž jako slínek. Podíl popela znatelně zvyšuje produkci slínku.

V následném uvedený průběh způsobu má vynález blíže ozřejmit.

Minerální látky, zejména jílovité odpadní látky papírenského průmyslu se přivážejí výrobcem přímo. Po vyložení na denní skládku se odpadní látka naloží na mechanický nebo pneumatický podavač.

Z mechanického podavače se látka přenáší dopravními agregáty plynule k pecím. Jedná se přitom o řetězové, šnekové nebo pásové dopravníky, s obrátkami plynule regulovatelnými pohony, čímž se množství vsázky dá odpovídajícím způsobem měnit. Dopravníky shazují dopravovaný materiál do zpětnými klapkami vybavených žlabů, které zavádějí odpadní látku přímo do proudu plynů mezi hlavním a vedlejším systémem odpadního tepla (chladičem).

Z pneumatického podavače se může látka dopravovat plynule do proudu plynů mezi hlavním a vedlejším systémem odpadního tepla (chladičem) nebo přímo do hlavního tepelného systému uhelným hořákem.

Dlouhodobými pokusy bylo pomocí nepřetržitě pracující kontroly provozních emisí prokázáno, že se používáním látky v porovnání s provozem bez odpadní látky nevyskytly žádné přídavné nebo jiné emise nebo jiná nebezpečí, nevýhody nebo obtěžování pro široké okolí nebo pro sousedy. Naproti tomu se zřetelně snížily emise  $\text{No}_x$ . V závislosti na obsahu vody v odpadní látce, její výhřevnosti a vsazenému množství klesá potřeba primárního paliva.

Při látkovém a termickém zhodnocování nesušených a neošetřených odpadních látek v pecích nevznikají ani přídavné prachy ani strusky jako odpadní produkty.

Zejména u velmi vodnatých kalů přispívá obsah hořlavých složek převážně pouze ke kompenzaci výparného tepla, takže se neušetří nebo ušetří jen málo primárních paliv. Velkou výhodou tohoto způsobu však je, že odpařenou vodou se snižuje spalná teplota plamene v rotačním bubnu a že se plamen současně stává delším a rovnoměrnějším. Vzniká výhoda, že se významně sníží tvoření  $\text{No}_x$ , t.j. ze střední hodnoty  $1200 \text{ mg/Nm}^3$

na přibližně  $700 \text{ mg/Nm}^3$ , zatímco se hodnoty CO s  $500 \text{ mg/Nm}^3$  přísadou odpadní látky prakticky nemění.

Obrázek 2 ukazuje průběh příslušných křivek během dne, přičemž bylo od 3. do 5. hodin a po 20. hodině přerušeno přidávání odpadních látek.

**Seznam vztahovaných značek**

- 1 rotační buben
- 2 hořák
- 3 slínek
- 4 padací šachta
- 5 chladicí rošt
- 6 chladič
- 7 přívod vzduchu do chladiče
- 8 zařízení pro dopravu slínku
- 9 potrubí odpadního vzduchu
- 10 přívod paliva
- 11 potrubí
- 12 potrubí
- 13 přívod tuhé látky

(Položky 4,5,6 a 7 jsou součástí vedlejšího systému odpadního tepla)

**PATENTOVÉ NÁROKY**

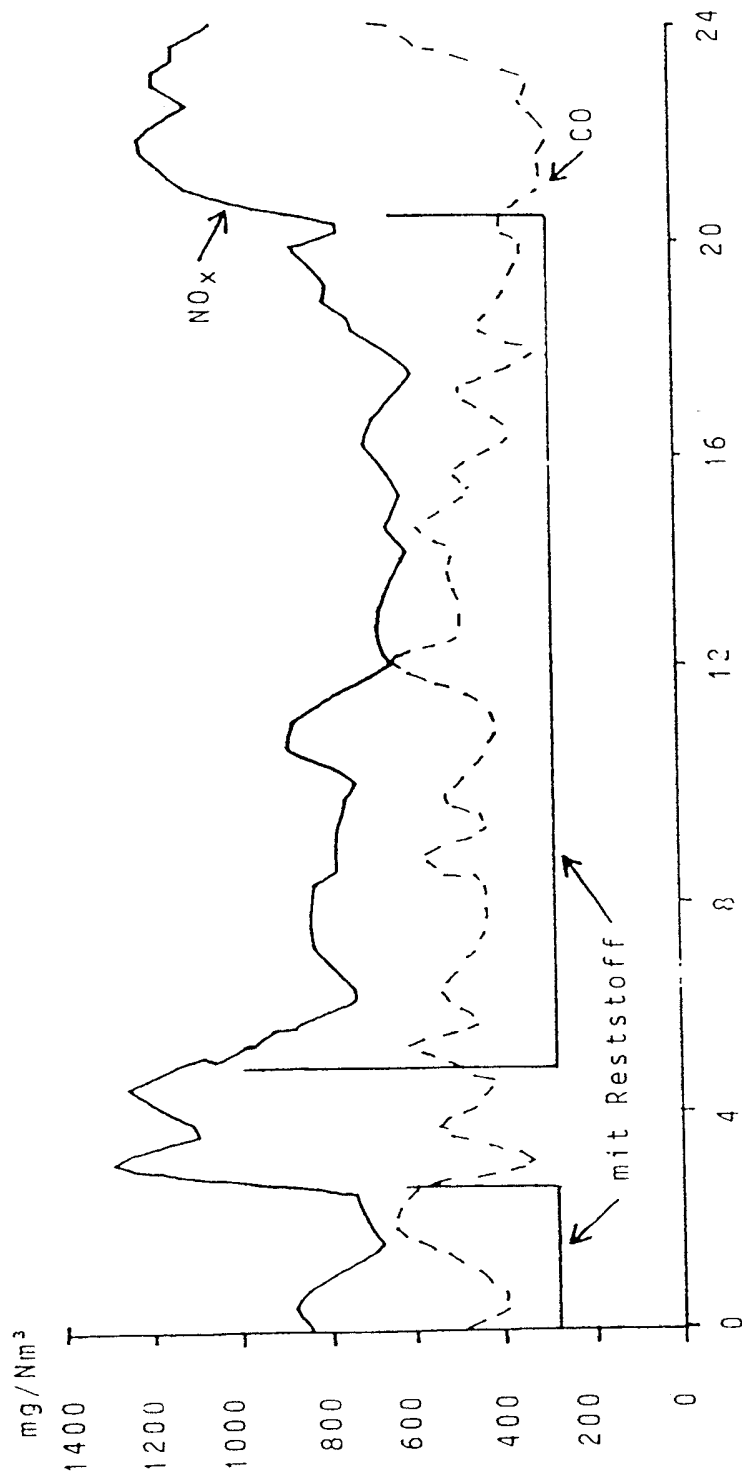
1. Způsob látkového a termického zhodnocení vodu, minerály a hořlavé podíly obsahujících odpadních látek v cementářských pecích na výrobu slínku portlandského cementu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpadní látky, které mají obsah  
65 - 35 % hmotn. vody, jakož  
35 - 65 % hmotn. suché substance skládající se z  
10 - 30 % minerálního podílu a  
10 - 35 % hořlavých podílů,  
se zavedou bez předcházejícího sušení do hlavního (pecního) nebo vedlejšího systému odpadního tepla (chladiče) zařízení na výrobu cementu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odpadní látka zavede do šachty mezi chladičem slínku a hlavou pece, kde je zachycena asi 800 - 1000°C horkým, tak zvaným sekundárním vzduchem a je vnášena do pece.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odpadní látka podavačem zavádí přímo do hlavního tepelného systému (pece) hlavním hořákem nebo paralelní hořákovou trubicí blízko u hlavního hořáku.
4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpadní látkou je odpadní kal z papírenského průmyslu.
5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpadní kal pochází z recyklace starého papíru.



30.11.98

11.11.1

2/2



OBR.2