
Octrooiraad



Nederland

⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8100893

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het verkrijgen van bruikbare produkten uit cement houdende stof.**
- ⑤① Int.Cl³.: C04B 7/24.
- ⑦① Aanvrager: Lectromelt Corporation te Pittsburgh, Pennsylvanië, Ver.St.v.Am.
- ⑦④ Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8100893.
- ②② Ingediend 24 februari 1981.
- ③② Voorrang vanaf 3 maart 1980.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 126189 .
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 oktober 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het verkrijgen van bruikbare produkten uit cement houdende stof.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verkrij-
5 gen van bruikbare produkten uit cement houdende stof, afkomstig uit een draaioven, met een alkaligehalte dat hoger is dan het gehalte dat is ver- eist vòòr het bereiden van cement voor klinkers.

Hydraulische cementsoorten worden in beton gebruikt en in een
aantal mortels voor metselwerk. De belangrijkste bestanddelen van Port-
10 land cement, hetgeen de meest bekende hydraulische cementsoort is, zijn tricalciumsilicaat, dicalciumsilicaat en calciumaluminiumferriet. Deze stoffen reageren wanneer ze in fijn verdeelde toestand worden gemengd onder toevoeging van water, zodat een zeer hard materiaal wordt verkregen met een zeer fijne kristallijne structuur. De meest algemeen bekende werk-
15 wijze voor het bereiden van Portland cement is het toevoegen van fijn ver- deelde kalk en siliciumoxyde aan een draaioven waarbij de materialen wor- den verhit tot ten minste het begin van smelten, hetgeen plaatsheeft bij een temperatuur van ongeveer 1275 °C, in aanwezigheid van aluminiumoxyde of ijzeroxydeflux. De draaioven zelf is een langwerpige cilinder met een
20 as die enigszins schuin loopt ten opzichte van de horizontaal. De draai- oven is voorzien van een brander aan het lagere uiteinde. De droge stof- fen worden toegevoegd aan de bovenkant van de draaioven en door de helling van de oven en de rotatie hiervan, beweegt het materiaal zich geleidelijk van de naar verhouding koude zone bij het bovenuiteinde naar de smeltzone.
25 In het hetere gebied van de oven heeft de reactie plaats, zodat nieuwe verbindingen worden gevormd die vervloeien en gedeeltelijk smelten. Dit materiaal wordt, wanneer het is afgekoeld de bekende klinkercement. De klinker wordt dan fijn gemalen, zodat Portland cement wordt verkregen.

Twee van de hoofdproblemen die samenhangen met dit procédé voor
30 de bereiding van cement zijn het verwerken en het opvangen van de grote hoeveelheid stof die in dit procédé wordt ontwikkeld. Het stof wordt be- werkstelligd door de poedervormige aard van de uitgangsstoffen en door de menging die wordt bewerkstelligd door de roterende oven. Stof uit deze oven, hetgeen 40-50% kan uitmaken van de uitgangsstoffen, kan enigszins
35 worden gerecirculeerd, maar de totale recirculering is niet mogelijk, om- dat dat een ongewenste opbouw plaatsheeft van alkalische stoffen die in de stof voorkomen. Wanneer het alkaligehalte te hoog wordt in het eind- produkt, worden hierdoor de eigenschappen, die gewenst zijn in de cement

nadelig beïnvloed . Daarom wordt in de meeste fabrieken, waar stof wordt gerecirculeerd een alkali-bypass toegepast, bij het afgas uit de draai-oven, om een deel van het stof en alkalische materialen af te voeren en om het alkaligehalte van de toevoer aan de oven te kunnen regelen. Het zal
5 dan duidelijk zijn dat de alkalische stoffen die aanwezig zijn in het stof uit de oven, de omgeving aanzienlijk zullen verontreinigen, hetgeen een ernstig probleem is voor deze tak van de industrie. Bovendien is het verlies aan deze stof kostbaar, omdat het de produktie en de effectiviteit van het gebruik van het materiaal van de fabriek vermindert.

10 Eén van de voornaamste doelstellingen van de uitvinding is het verkrijgen van een werkwijze voor het bereiden van klinkercement uit afvalstof uit een draaioven. Een andere doelstelling volgens de uitvinding is het verkrijgen van een oplossing voor het probleem om de afvalstof uit de draaioven voor cement te verwerken en nuttig te gebruiken. Verder wordt
15 volgens de uitvinding gestreefd naar een werkwijze voor het winnen van bruikbare produkten uit de afvalstof van de cement uit de draaioven, ter verbetering van de effectiviteit van de cement en om de kosten, samenhangende met het afvalprobleem te verminderen. Bovendien wordt volgens de uitvinding gestreefd naar een werkwijze voor het terugwinnen van produk-
20 ten met een hoog kaliumgehalte uit afvalstof uit cement van een draaioven. Verder wordt volgens de uitvinding gestreefd naar het verkrijgen van een werkwijze voor het verwijderen van zwavel uit de klinkercement, verkregen uit de stof van een draaioven, wanneer de concentratie van dit element hoger is dan gewenst.

25 Door het toepassen van een werkwijze volgens de uitvinding, is het mogelijk om de bovenvermelde doelstellingen te bereiken. De werkwijze volgens de uitvinding wordt dan ook hierdoor gekenmerkt, dat het stof wordt verzameld, toegevoerd aan een elektrische boogoven, waarin het stof wordt verhit tot een voldoende temperatuur om een smelt te vormen met de
30 gewenste eigenschappen van een klinkercement en de alkalisulfaten hieruit te verdampen. De vervluchtigde componenten worden verzameld, zodat een tweede bruikbaar produkt wordt verkregen, te weten een kaliumrijk materiaal dat geschikt is voor het bereiden van kalium houdende chemicaliën zoals kunstmest.

35 In zijn algemeenheid kan worden gesteld dat de bovenvermelde doelstellingen worden bereikt door het toepassen van een werkwijze, waarbij de afvalstof uit de cementoven wordt verzameld en toegevoerd aan een elektrische boogoven. De stof wordt gesmolten, bij voorkeur bij een tem-

8100893

peratuur van ongeveer 1760 °C, bij welke temperatuur de alkalisulfaten worden verdampt zodat deze de smelt verlaten, die dan een acceptabele samenstelling heeft voor klinkercement of cementklinkers. Het vervluchtigde materiaal kan worden verzameld als een tweede bruikbaar produkt omdat
 5 dit een hoog kaliumgehalte heeft. Dit materiaal is namelijk geschikt om te worden toegepast als kunstmest of als uitgangsmateriaal waaruit kalium kan worden geëxtraheerd in een zuivere vorm. Een ander verschijnsel volgens de uitvinding is dat zwavel kan worden verwijderd uit de smelt van klinkercement wanneer de concentratie van dit element hoger is dan gewenst
 10 en volgens de uitvinding wordt een overmaat aan zwavel verwijderd door het toevoegen van alkalimaterialen zoals K_2CO_3 , Na_2CO_3 of $NaHCO_3$ aan het stofvormig uitgangsmateriaal. Deze materialen kunnen zwavel binden bij hoge temperatuur, die heerst in de oven ter verkrijging van vluchtige materialen, die worden afgestookt uit de oven, wanneer de klinkercement
 15 wordt gevormd.

Bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding wordt een draaioven en een elektrische oven toegepast. Aan de draaioven wordt het poedervormige uitgangscement toegevoerd zoals boven aangegeven, de droge stoffen worden naar het bovenste en naar verhouding koudere gedeelte van de draaioven gebracht en vandaar naar het hetere uiteinde door de
 20 rotatie van de oven en de ronddraaiende beweging die hierbij wordt bewerkstelligd. Een elektrostatische precipitator van een conventioneel type is aangebracht om de stofvormige afvalmaterialen te vangen die uit de oven zouden kunnen ontsnappen. De materialen die worden gewonnen met
 25 behulp van de precipitator worden vervolgens toegevoerd aan een bewaartrechter voor verdere toepassing volgens de werkwijze van de uitvinding. De werkwijze voor het verzamelen van de stof maakt in wezen geen deel uit van de uitvinding en kan op diverse wijzen worden gevarieerd in afhankelijkheid van het ontwerp van de oven. Een voorbeeld van een stofsamenstelling die wordt verkregen bij een draaioven voor Portland cement heeft
 30 de volgende samenstelling:

	<u>verbinding in stof afkomstig</u>	<u>gew.%</u>
	<u>uit de oven</u>	
	SiO_2	15,7
35	Al_2O_3	4,4
	Fe_2O_3	2,5
	CaO	49,2
	MgO	1,0

810089 3

	SO ₃	5,4
	Na ₂ O	0,2
	K ₂ O	4,0
	verbrandingsverlies tijdens de analyse	17,6
5	met name verlies aan water, CO ₂ , e.d.	<u>100,0%</u>

Het verzamelde stof werd toegevoegd aan een elektrische boogoven die een metalen schild omvat, een vuurvaste bekleding en een deklaag, waardoor één of meer elektroden zijn aangebracht.

De oven kan bijvoorbeeld een buisoven zijn van 150 kVA.

- 10 Nadat het stof is toegevoerd aan de oven, wordt het stofvormige materiaal verwarmd om een smelt te vormen. In de praktijk is gebleken dat de smelt wordt gevormd bij ongeveer 1760 °C, welke temperatuur ongeveer 220 °C hoger is dan de maximum temperatuur, waaraan cementklinkers zijn blootgesteld. De temperatuur wordt gewoonlijk gemeten met behulp van een
- 15 thermokoppel dat hierin wordt gestoken. De temperatuur van 1760 °C van het bad is voldoende hoog om natrium- en kaliumsulfaten te verdampen, welke stoffen respectievelijk een kookpunt hebben van 1010 en 1690 °C. De smelt die wordt geproduceerd volgens deze methode heeft een acceptabele samenstelling voor Portland cement, zoals blijkt uit de samenstelling die hier-
- 20 onder is vermeld.

	<u>verbinding in klinkerprodukt</u>	<u>gew. %</u>
	SiO ₂	20,90
	Al ₂ O ₃	6,15
	Fe ₂ O ₃	4,38
25	CaO	63,60
	MgO	1,50
	SO ₃	0,38
	Na ₂ O	0,08
	K ₂ O	0,43
30	restmengsel	<u>2,58</u>
		100,00%

- Hierbij kan worden opgemerkt, dat een vergelijking van de twee tabellen met betrekking tot de concentratie van MgO, SO₃, Na₂O en K₂O aangeeft dat deze concentraties aanmerkelijk zijn verminderd door de be-
- 35 handeling met de elektrische boogoven. Een belangrijk punt volgens de uitvinding is echter het feit dat de componenten die zijn verwijderd uit de stof samen een tweede waardevol produkt vormen. De samenstelling van de teruggewonnen alkali houdende produkten die verdampt zijn uit de eerste

810089 3

smelt hebben de volgende samenstelling:

	<u>verbinding in rest</u>	<u>gew. %</u>
	SiO ₂	1,1
	Al ₂ O ₃	0,15
5	Fe ₂ O ₃	0,97
	CaO	2,7
	MgO	6,6
	SO ₃	36,6
	Na ₂ O	2,4
10	K ₂ O	40,5
	verbrandingsverlies tijdens de analyse, met name verlies aan water, CO ₂ en dergelijke	3,6
	restmengsel	<u>3,5</u>
		98,1 %

15 Dit materiaal heeft een relatief hoog kaliumgehalte, waarbij het meeste kalium aanwezig is in de vorm van kaliumsulfaat. Het is geschikt om te worden toegepast als kunstmest of als uitgangsmateriaal voor kalium dat hieruit wordt geëxtraheerd en in een zuiverder vorm wordt verkregen. De werkwijze volgens de uitvinding heeft dan ook tot gevolg dat een nieuwe
20 bron wordt verkregen voor het bereiden van kalium. Het materiaal dat uit de oven wordt verwijderd tijdens het bereiden van klinkercement, kan worden verzameld in een elektrostatische precipitator of in een ander verzamelorgaan.

Een ander deelkenmerk volgens de uitvinding is het feit, dat een
25 werkwijze is verkregen voor het verwijderen van zwavel uit de smelt van klinkercement, wanneer de concentratie van dit element hoger is dan gewenst. Dit wordt bewerkstelligd door het toevoegen van poedervormige alkali houdende materialen zoals K₂CO₃, Na₂CO₃ of NaHCO₃ aan het stof, voordat dit wordt verwarmd. Bij de temperaturen die in de oven worden ontwikkeld, wor-
30 den deze stoffen gecombineerd met zwavel, die aanwezig is in het stof, en worden vluchtige sulfaatverbindingen geproduceerd, waarbij deze makkelijk kunnen worden verdampt uit de smelt, bij hoge temperatuur.

Een voorbeeld van een werkwijze waarbij zwavel wordt verwijderd, zal hieronder worden gegeven. Hiertoe werden 50 gew. delen stofvormig
35 afvalmateriaal uit de oven, overeenkomend met de samenstelling zoals hierboven is aangegeven, gemengd met 1,8 gew. delen poedervormig kaliumcarbonaat (K₂CO₃), zodat een gemengd uitgangsmateriaal werd verkregen met de hieronder vermelde samenstelling.

810089 3

	<u>verbindingen in gemengd</u>	gew. %
	<u>uitgangsmateriaal</u>	
	SiO ₂	15,1
	Al ₂ O ₃	4,2
5	Fe ₂ O ₃	2,4
	CaO	47,4
	MgO	0,96
	SO ₃	5,2
	Na ₂ O	0,19
10	K ₂ O	7,5
	verbrandingsverlies tijdens	17,0
	de analyse, met name verlies	
	aan water, CO ₂ en dergelijke	
	restmengsel	<u>0,05</u>
15		100,00%

Nadat de elektrische boogoven was verhit tot ongeveer 1700 °C, was het sulfaatgehalte verlaagd tot een niveau dat significant lager was dan het niveau dat was verkregen zonder de toevoeging van het alkali-materiaal.

20 De werkwijze volgens de uitvinding geeft een aantal belangrijke voordelen. Ten eerste de voordelen die worden verkregen doordat twee geschikte produkten worden bereid uit afvalstof uit een oven. Een tweede voordeel is dat de werkwijze geschikt is om te worden toegepast aan verschillende soorten stofvormige afval uit ovens, waarbij het duidelijk zal
25 zijn dat de samenstelling van het stof zal variëren in afhankelijkheid van de concentratie van de materialen die aan de oven worden toegevoerd. Het zal dan ook duidelijk zijn dat kalk of siliciumoxyde kunnen worden toegevoegd aan het stof, wanneer dit voor een verdere bewerking gewenst is.

-CONCLUSIES-

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het verkrijgen van bruikbare produkten uit cement houdende stof, afkomstig uit een draaioven met een alkaligehalte dat
5 hoger is dan het gehalte dat is vereist voor het bereiden van cement voor klinkers, met het kenmerk, dat het stof wordt verzameld, toegevoerd aan een elektrische boogoven, waarin het stof wordt verhit tot een voldoende hoge temperatuur om een smelt te vormen met de gewenste eigenschappen van een klinkercement en de alkalisulfaten hieruit worden verdampt.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het stof wordt verwarmd in een oven tot een temperatuur van ten minste 1690 °C.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de verwarmingstemperatuur ongeveer 1760 °C is.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verdere
15 stap voor het terugwinnen van produkten die verdampt zijn uit de oven tijdens de verhittingsstap wordt bewerkstelligd.
5. Werkwijze voor het verkrijgen van bruikbare produkten uit een cement houdende stof, afkomstig uit een draaioven, in welke stof zwavel aanwezig is en alkalische stoffen, boven het gehalte dat gewenst is voor
20 de bereiding van een goede klinkercement, met het kenmerk, dat het stof wordt verzameld, het stof wordt gemengd met een hoeveelheid poedervormig alkalimateriaal dat voldoende is om na verhitting te worden gecombineerd met de overmaat zwavel, die aanwezig is in de stof om vluchtige alkalisulfaatcomponenten te vormen, het stof en het alkali houdende materiaalmengsel wordt toegevoerd aan een elektrische boogoven en het mengsel wordt
25 verhit in de oven tot een temperatuur die voldoende hoog is om de vluchtige sulfaatcomponenten te vormen en om een smelt te vormen met de gewenste eigenschappen van klinkercement en om de alkalisulfaten hieruit te verdampen.
- 30 6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het mengsel wordt verhit in de oven tot een temperatuur van ten minste 1690 °C.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de temperatuur wordt verhoogd tot ten minste 1760 °C.
8. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de produk-
35 ten die zijn verdampt uit de oven tijdens het verwarmen worden verzameld om een materiaal te winnen met een hoog kaliumgehalte.
9. Werkwijze volgens conclusies 5-8, met het kenmerk, dat het

poedervormige alkalimateriaal wordt gekozen uit de groep bestaande uit K_2CO_3 , Na_2CO_3 en $NaHCO_3$.

Eindhoven, februari 1981.

8100893