



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 152251**

(51) Int. Cl.⁴ C 04 B 7/46, 7/60

- (21) Patentsøknad nr. **810695**
(22) Inngivelsesdag 02.03.81
(24) Lopedag 02.03.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.
(71)(73) Søker/Patenthaver **LECTROMELT CORPORATION,**
P.O. Box 4023,
Pittsburgh, PA 15201,
USA.
(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 04.09.81
(44) Utlegningsdag 20.05.85
(72) Oppfinner **HOWARD F. DAVIS, JR,**
Pittsburgh, PA,
JOHN A. PERSSON,
Gibsonia, PA,
USA.
(74) Fulmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo. (30) Prioritet begjært 03.03.80, USA, nr. 126189.
(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREM GANGSMÅTE VED UTVINNING AV NYTTIGE PRODUKTER
FRA STØV SOM AVGIS FRA SEMENTROTTEROVNER.**
(57) Sammendrag
Fremgangsmåte for erholdelse av nyttige produkter
fra støv fra sementroterovner. Støvet oppsamles og
tilføres til en elektrisk lysbueovn i hvilken det
smeltes. De temperaturer som er nødvendige for å
smelte støvet, er tilstrekkelig høye til at alkali-
sulfater som er tilstede i støvet forflyktiges, slik at
det blir tilbake en smelte som har en sammensetning som
er aksepterbart for fremstilling av sementklinker. De
forflyktigede bestanddeler oppsamles i form av et annet
nyttig produkt, dvs. et materiale som er rikt på
kalium og egnet for fremstilling av kaliumholdige
kjemikalier, som gjødningsmidler.
(56) Anførte publikasjoner Dansk (DK) patent nr. 60735 (80b 3/12),
USA (US) patent nr. 4001030 (106/100), 4173487 (106/103).

Oppfinnelsen angår generelt behandling av støv avgitt fra sementroterovner, og mer spesielt en fremgangsmåte ved utvinning av sementklinker og kaliumrike biprodukter fra vrakstøv fra sementovner.

- 5 Hydrauliske sementer anvendes i betong og i de fleste murverksmørtler. De hovedsakelige bestanddeler i Portlandsement som er den mest kjente hydrauliske sement, er trikalsiumsilikat, dikalsiumsilikat og kalsiumaluminiumferritt. Når disse bestanddeler er finmalt og blandet med vann,
- 10 reagerer de under dannelse av et meget hårdt materiale med en krystallinsk nettverksstruktur.

- Den vanligste fremgangsmåte ved fremstilling av Portlandsement er å innføre findelt kalk og siliciumdi-
oxyd i en roterovn og oppvarme materialet i det minste til
- 15 temperaturen for begynnende smelting (som er ca. 1264°C) i nærvær av aluminiumoxyd eller jernoxyd som flussmiddel. Selve roterovnen består av en lang sylinder med sin akse svakt hellende i forhold til horisontalen. Roterovnen er ved sin nedre ende forsynt med en brenner. De tørre bestand-
- 20 deler tilsettes til den øvre ende av ovnen, og på grunn av ovnens helling og rotasjon transporteres materialet gradvis fra en kald sone ved den øvre ende til smeltesonen. I det varmere område av roterovnen finner en reaksjon sted under dannelse av nye forbindelser som blir overflatebløte og
- 25 delvis smelter. Dette materiale blir efter avkjøling den velkjente sementklinker. Denne blir derefter finmalt for fremstilling av Portlandsement.

- To av de hovedsakelige problemer som er forbundet med denne fremgangsmåte ved fremstilling av sement, er hånd-
- 30 teringen og ivaretagelsen av de store støvmengder som utvikles under prosessen. Støvet skyldes at utgangsmaterialene er pulverformige og den blanding som finner sted i roterovnen. Roterovnsstøv som kan utgjøre så meget som 40-50% av utgangsmaterialene, kan resirkuleres i en viss grad, men en full-
- 35 stendig resirkulering er ikke mulig på grunn av en uønsket økning av støvets alkaliinnhold. Dersom alkaliinnholdet blir for høyt, vil sluttproduktet miste sine sementegenskaper. I de fleste anlegg hvor resirkulering benyttes, er

det derfor nødvendig med en forbiledning av alkali i avgasskanalene fra roterovnen for å avgrene en del av støvet og alkaliet og oppnå kontroll med alkaliinnholdet i materialet som tilføres til roterovnen. Det vil da forstås at alkaliholdig roterovnsstøv utgjør et vesentlig miljøforurensningsproblem innen denne industri. Dessuten er støvtapsproblemet kostbart fordi det reduserer produksjonen og en effektiv materialutnyttelse i anlegget.

Ifølge US patentskrift 4173487 blir støv avgitt fra en sementfremstillingsprosess og med et innhold av alkaliforbindelser opp til 6% behandlet ved at det fra sementfremstillingsprosessen oppfangende støv analyseres med henblikk på anvendelsen av dette for fremstilling av sementklinker. Et tilførselsmateriale blir derefter laget ved til det oppfangede støv å tilsette en tilstrekkelig mengde råmaterialer til kjemisk å regulere det oppfangede støv slik at det ved brenning av tilførselsmaterialet vil fås en sementklinker med den ønskede analyse. Tilførselsmaterialet blir pelletisert og brent i en ovn under reduserende betingelser ved en tilstrekkelig temperatur til å forflyktige alkalier og svovel fra tilførselsmaterialet. Den erholdte sementklinker fjernes fra ovnen, og forflyktigede alkalier fjernes fra ovnen sammen med avgassene.

Ifølge US patentskrift 4001030 blir røkgasstøv som skrives seg fra fremstilling av Portlandsement, kalsinert i et hvirvelskikt for fra støvet å forflyktige alkalimetallsalter. Kalsineringen av røkgasstøvet utføres ved en temperatur ikke over 1200°C for derved å hindre at innholdet av flytende kalsiumaluminat- og kalsiumaluminiumferrittfaser ikke blir så stort at hvirvelskiktet vil bli uanvendbart. Kalsineringstrinnet utføres i nærvær av en mindre mengde kalsiumfluorid, og et produkt utvinnes med et tilstrekkelig lavt innhold av fritt kalsiumoxyd til at produktet vil kunne tilbakeføres til en sementfremstillingsprosess. Ifølge en utførelsesform av denne kjente fremgangsmåte blir ovnsstøvet fra Portlandsementfremstillingen pelletisert under tilsetning av en vandig oppløsning av kalsiumklorid. Dette gjøres for at den hovedsakelige del av alkalimetall som er tilstede i støvet fra sementovnen skal

kunne forflyktiges ved den anvendte kalsineringstemperatur av ikke over 1200°C.

Fra dansk patentskrift 60735 er det kjent å utnytte støv fra sementovner ved å omdanne dette til sementklinker. Denne kjente omdannelse av støvet utføres ved at støvet innføres direkte i brennsonen i en roterovn og der brennes til sementklinker. Ved brenningen vil den vesentligste del av alkalier som inneholdes i støvpartiklene og som er skadelige for sement, forflyktiges og ledes bort sammen med forbrenningsproduktene. Før støvet innføres i brennsonen, kan det til støvet tilsettes korreksjonsmaterialer som efter omstendighetene er nødvendige for å oppnå en sementklinker hvorfra sement av akseptierbar kvalitet kan fremstilles.

Det tas ved oppfinnelsen generelt sikte på å tilveiebringe en forbedret løsning av problemet forbundet med håndtering og ivaretagelse av støv fra sementovner ved fra støvet å fremstille et produkt med sementklinkeregenskaper.

Det tas ved oppfinnelsen videre sikte på å utnytte støv fra sementovner for derved å forbedre sementproduksjonsutbyttet og for å redusere omkostningene forbundet med vrakprodukter.

Det tas ved oppfinnelsen ytterligere sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved utvinning av produkter med høyt kaliuminnhold fra støv fra sementovner.

Det tas ved oppfinnelsen dessuten sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved eliminering av svovel fra sementklinkeren som fås fra støv fra sementovner, dersom konsentrasjon av dette element skulle være høyere enn ønsket.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved utvinning av nyttige produkter fra støv som avgis fra sementroterovner og som har et alkaliinnhold og eventuelt et svovelinhold som er høyere enn det som kreves for fremstilling av sementklinker, hvor støvet oppsamles, innføres i en ovn og i ovnen oppvarmes for å forflyktige alkalisulfater fra støvet, og fremgangsmåten er særpreget ved at det som ovn anvendes en elektrisk lysbueovn hvori støvet oppvarmes til

- . en temperatur av minst 1690°C for dannelse av en smelte med sementklinkeregenskaper, og at produktene som forflyktiges fra ovnen utvinnes under oppvarmingstrinnet.

5 Ifølge oppfinnelsen oppsamles generelt støv fra sementroterovner og innføres i en elektrisk lysbueovn. Støvet smeltes, f.eks. ved en temperatur av ca. 1760°C , og ved denne temperatur forflyktiges alkalisulfater slik at det blir tilbake en smelte med en akseptierbar sementklinker-

10 sammensetning. Det forflyktigede materiale kan oppsamles i form av et annet nyttig produkt fordi det har et høyt innhold av kalium. Dette sistnevnte materiale er egnet for anvendelse i gjødningsmidler eller som et råmateriale fra hvilket kalium kan ekstraheres i renere tilstand. Et annet

15 særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse er den erkjennelse at svovel kan fjernes fra sementklinkersmelten dersom konsentrasjonen av dette element er høyere enn ønsket, og ifølge oppfinnelsen fjernes overskudd av svovel ved at alkali-

20 materialer, som K_2CO_3 , Na_2CO_3 eller NaHCO_3 , tilsettes til støvet. Disse materialer reagerer med svovelet ved de høye temperaturer som hersker i ovnen, under dannelse av flyktige materialer som røkes av fra ovnen efterhvert som sement-

klinkeren dannes.

Når den foreliggende fremgangsmåte utføres, kan vanlige

25 roterovner og elektroovner anvendes. Roterovnen mottar de pulverformige bestanddeler for råsementen, og som nevnt ovenfor føres de tørre bestanddeler fra den øvre og kaldere ende av roterovnen til den varmere ende av roterovnen på grunn av at roterovnen roterer og den tumbleffekt som der fås. En elektrostatisk utskiller av vanlig konstruksjon er

30 anordnet for oppfangning av støvmaterialer som unnslipper fra roterovnen. De materialer som utvinnes i utskilleren, overføres derefter til en lagringssilo for å anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte. Selve opp-

35 samlingen av støvet utgjør ingen del av den foreliggende oppfinnelse og kan variere sterkt avhengig av roterovnens konstruksjon. Et typisk støv som dannes i en roterovn for fremstilling av Portland-sement, har følgende sammensetning:

	<u>Forbindelse</u>	<u>% i roterovnsstøv</u>
	SiO ₂	15,7
	Al ₂ O ₃	4,4
5	Fe ₂ O ₃	2,5
	CaO	49,2
	MgO	1,0
	SO ₃	5,4
	Na ₂ O	0,2
10	K ₂ O	4,0
	(Glødetap under analyse-- omfatter vann, CO ₂ etc.)	17,6
		100,0%

15 Det oppsamlede støv tilføres til en elektrisk lys-
bueovn som typisk omfatter en metallmantel, en ildfast
fôring og et deksel gjennom hvilket en eller flere elektro-
der er montert. Ifølge den foretrukne utførelsesform kan
ovnen utgjøres av en 150 kVA lysbueovn.

20 Etter at støvet er blitt tilsatt til ovnen, oppvarmes
støvet under dannelsen av en smelte. Det har i praksis vist
seg at smelten dannes ved en temperatur av ca. 1760°C som
er ca. 222° høyere enn de maksimumstemperaturer som hersker
i sementovner. Temperaturen kan bekvemt måles ved hjelp av
et neddykket termoelement. Temperaturen av 1760°C i badet
25 er tilstrekkelig høy til å forflyktige sulfater av natrium
og kalium som har kokepunkter av hhv. 1010°C og 1690°C.
Den smelte som fås ved hjelp av denne metode, har en aksepter-
bar Portland-sementsammensetning, som vist ved den neden-
stående sammensetning av produktet:

	<u>Forbindelse</u>	<u>% i klinkerprodukt</u>
	SiO ₂	20,90
	Al ₂ O ₃	6,15
35	Fe ₂ O ₃	4,38
	CaO	63,60
	MgO	1,50
	SO ₃	0,38
	Na ₂ O	0,08

152251

6

K_2O	0,43
Forskjellige	<u>2,58</u>
	100,0%

- 5 Det fremgår av en sammenligning mellom de to ovenstående tabeller at konsentrasjonene av MgO , SO_3 , Na_2O og K_2O er blitt vesentlig redusert på grunn av behandlingen i den elektriske lusbueovn. Et viktig særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse er imidlertid den erkjennelse at de
- 10 komponenter som er blitt fjernet fra støvet, sammen utgjør et annet verdifulle produkt. Som et eksempel kan det nevnes at sammensetningen for de utvundne alkaliprodukter avgitt fra den opprinnelige smelteprosess er som følger:

15	<u>Forbindelse</u>	<u>% i rest</u>
	SiO_2	1,1
	Al_2O_3	0,15
	Fe_2O_3	0,97
	CaO	2,7
20	MgO	6,6
	SO_3	36,6
	Na_2O	2,4
	K_2O	40,5
	Glødetap	3,6
25	Forskjellige	<u>3,5</u>
		98,1%

- 30 Dette materiale har et forholdsvis høyt kaliuminnhold, og mesteparten av kaliumet foreligger som kaliumsulfat. Det er egnet for anvendelse i gjødningsmidler eller som råmateriale fra hvilket kalium kan ekstraheres i renere tilstand. Den foreliggende fremgangsmåte gir således et nytt teknisk råmateriale for kalium. Materialet som er blitt
- 35 avrøket fra ovnen under smeltingen av sementklinkeren, kan oppsamles i en elektrostatisk utskiller eller i et filterposehus.

Et annet særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse er utviklingen av en særpreget metode for å fjerne svovel fra

sementklinkersmelten dersom konsentrasjonen av svovel er høyere enn ønsket. Dette gjøres ved å tilsette pulverformige alkalimaterialer, som K_2CO_3 , Na_2CO_3 eller $NaHCO_3$, til støvet før det oppvarmes. Ved de temperaturer som ut-

5 vikles i ovnen, inngår disse materialer forbindelse med svovel som er tilstede i støvet og gir flyktige sulfatforbindelser som lett avgis fra høytemperatursmeltene.

Nedenfor er gjengitt et eksempel på denne metode for å fjerne svovel. 22,7 kg av det ovenfor beskrevne støv fra 10 roterovnen ble anvendt, og 8,2 kg pulverformig kaliumcarbonat (K_2CO_3) ble blandet med støvet slik at det ble oppnådd et blandet utgangsmateriale med følgende sammensetning:

	<u>Forbindelse</u>	<u>% i blandet utgangsmateriale</u>
15	SiO_2	15,1
	Al_2O_3	4,2
	Fe_2O_3	2,4
	CaO	47,4
	MgO	0,96
20	SO_3	5,2
	Na_2O	0,19
	K_2O	7,5
	Glødetap	17,0
	Forskjellige	<u>0,05</u>
25		100,00%

Da utgangsmaterialet ble oppvarmet i en elektrisk lysbueovn til en temperatur av ca. $1704^{\circ}C$, ble sulfatinnholdet redusert til en mengde som lå vesentlig lavere enn den mengde 30 som ble erholdt uten at alkalimaterialet ble tilsatt.

Ved den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes derfor en lang rekke viktige fordeler. Primært skyldes fordelene at det fremstilles to nyttige produkter fra støv fra roterovner. En annen fordel er at den foreliggende fremgangsmåte 35 kan tilpasses til forskjellige typer av støv fra roterovner, idet det vil forstås at støvets sammensetning vil variere avhengig av konsentrasjonen av materialer i tilførselen til roterovnen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utvinning av nyttige produkter fra støv som avgis fra sementroterovner og som har et alkaliinnhold og eventuelt et svovelinnhold som er høyere enn det som kreves for fremstilling av sementklinker, hvor støvet oppsamles, innføres i en ovn og i ovnen oppvarmes for å forflyktige alkalisulfater fra støvet,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som ovn anvendes en elektrisk lysbueovn hvori støvet oppvarmes til en temperatur av minst 1690°C for dannelse av en smelte med sementklinkeregenskaper, og at produktene som forflyktiges fra ovnen utvinnes under oppvarmingstrinnet.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at støvet oppvarmes i ovnen til en temperatur av ca. 1760°C .
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor støvet fra sementroterovnen foruten innholdet av alkali har et innhold av svovel som er høyere enn det som kreves for fremstilling av sementklinker,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det med støvet blandes pulverformig alkalimateriale i tilstrekkelig mengde til ved oppvarming å inngå forbindelse med overskuddet av svovel som er tilstede i støvet, under dannelse av flyktige alkalisulfatforbindelser, hvorefter støv- og alkalimaterialblandingen innføres i lysbueovnen og blandingen oppvarmes i ovnen til en temperatur som er tilstrekkelig til å danne flyktige sulfatforbindelser og til å danne en smelte med ønskede sementklinkeregenskaper og til å forflyktige alkalisulfater fra denne.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at produktene som er blitt forflyktiget fra ovnen under oppvarmingstrinnet, oppsamles for å utvinne et materiale med høyt innhold av kalium.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4,
karakteriseret ved at det som pulverformig
alkalimateriale anvendes K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ eller
blandinger derav.

5

10

15

20

25

30

35