



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003107674/15, 19.09.2001

(24) Дата начала действия патента: 19.09.2001

(30) Приоритет: 05.10.2000 DK PA200001479

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2004

(45) Опубликовано: 27.08.2005 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 9310884 A1, 10.06.1993. SU 947032 A, 30.07.1982. SU 362630 A, 12.11.1973. RU 2052746 C1, 20.01.1996. DE 19511304 A1, 02.10.1996. DE 3643143 A1, 11.05.1988. US 4634583 A, 06.01.1987.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.05.2003

(86) Заявка РСТ:
IB 01/01713 (19.09.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/28512 (11.04.2002)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ",
пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):
СКОРУП ЙЕНСЕН Ларс (ДК),
СКЮУМ ЙЕНС Эббе (ДК)

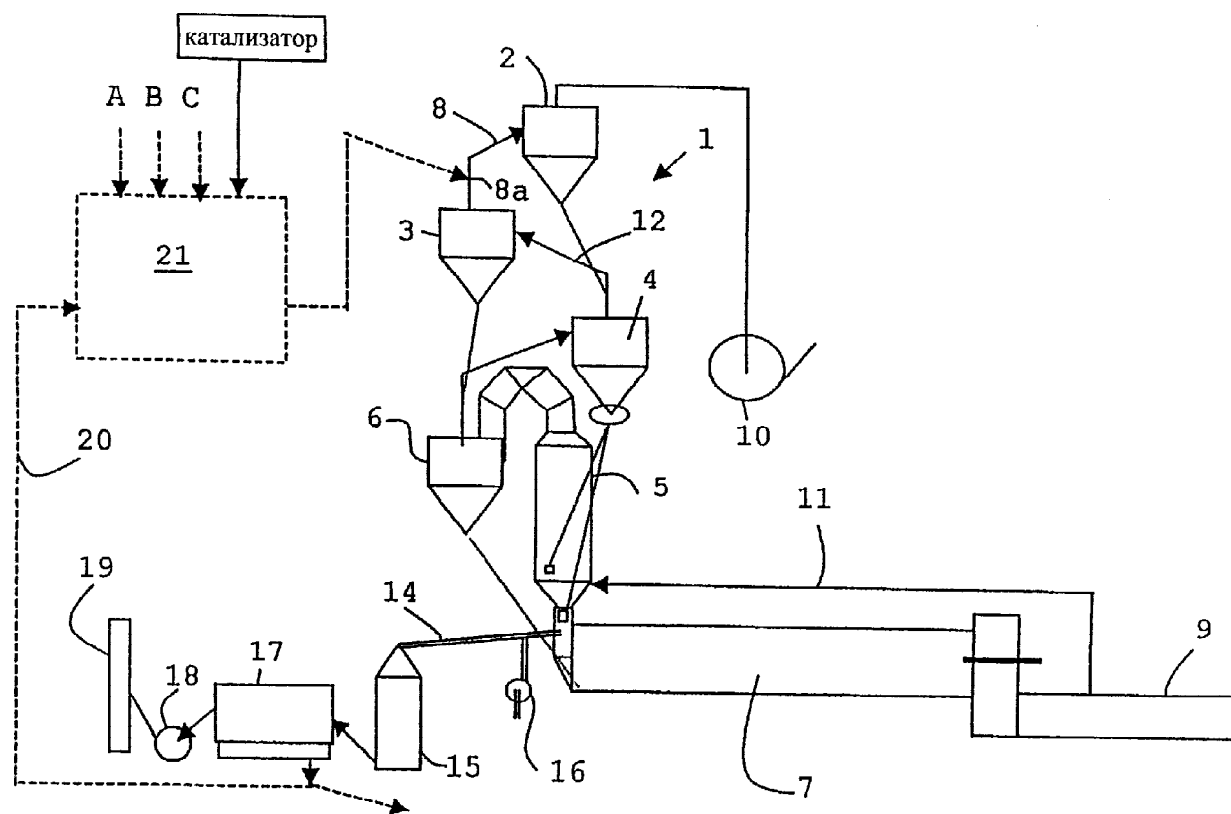
(73) Патентообладатель(ли):
Ф.Л. СМИТТ А/С (ДК)

(54) СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСА SO_x ИЗ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу снижения выброса SO_x из установки по производству цементного клинкера, а также к установке для реализации этого способа, при котором цементную сырьевую смесь подогревают и обжигают в установке, включающей циклонный подогреватель и обжиговую печь. Катализатор в виде хлорида и/или смеси нескольких хлоридов вводят в подогреватель на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону. Катализатор направляют вниз через подогреватель в обжиговую печь, из обжиговой печи извлекают некоторое количество потока отходящих газов обжиговой печи, содержащих катализатор в парообразной форме. Извлеченный

поток отходящих газов охлаждают так, что катализатор переходит в твердое состояние. Твердое вещество отделяют от охлажденного потока отходящих газов и, по меньшей мере, некоторую часть отделенного твердого вещества, содержащего катализатор, подают рециклом в подогреватель. Таким образом достигают значительного снижения выброса SO_2 . Основанием для этого является то, что хлорид и/или смесь нескольких хлоридов каталитически активизирует реакцию SO_2 с CaO с образованием $CaSO_3$ и дополнительно активизирует реакцию SO_2 с $CaCO_3$ с образованием $CaSO_3$ и CO_2 . Так как $CaCO_3$ присутствует в больших количествах, восстановить SO_2 можно без использования посторонних реагентов. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003107674/15, 19.09.2001

(24) Effective date for property rights: 19.09.2001

(30) Priority: 05.10.2000 DK PA200001479

(43) Application published: 10.09.2004

(45) Date of publication: 27.08.2005 Bull. 24

(85) Commencement of national phase: 05.05.2003

(86) PCT application:
IB 01/01713 (19.09.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/28512 (11.04.2002)

Mail address:

191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,
"NEVINPAT", pat.pov. A.V.Polikarpovu

(72) Inventor(s):

SKORUP JENSEN Lars (DK),
SKJuUM JENS Ehbbe (DK)

(73) Proprietor(s):

F.L. SMITT A/S (DK)

(54) METHOD OF REDUCTION OF EMISSION OF SO_x FROM PLANT PRODUCING CEMENT CLINKER AND CEMENT CLINKER PLANT FOR REALIZATION OF THIS METHOD

(57) Abstract:

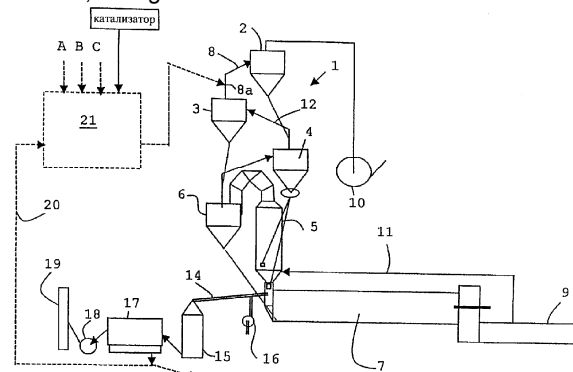
FIELD: method of reduction of SO_x emissions.

SUBSTANCE: proposed method includes preheating and roasting of raw material mixture in plant including cyclone preheater and roasting furnace. Catalyst in form of chloride and/or mixture of several chlorides is introduced into preheater at stage of highest cyclone or cyclone preceding relative to highest one. Catalyst is directed downward to roasting furnace through preheater; definite amount of waste gases containing vaporous catalyst is extracted from roasting furnace. Flow of waste gases thus extracted is cooled for converting the catalyst to solid state. Solid agent is separated from cooled flow of waste gases and some part of separated solid agent containing catalyst is fed to preheater by recycle, thus considerably reducing the SO_x emissions. Chloride and/or mixture of chlorides activate catalytically reaction of

SO₂ with CaO forming CaSO₃ and additionally activate reaction of SO₂ with CaCO₃ forming CaSO₃ and CO₂. Thus, CaCO₃ is present in considerable amount and SO₂ may be reduced without additional reagents.

EFFECT: enhanced efficiency.

8 cl, 1 dwg

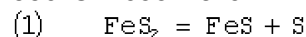


Настоящее изобретение относится к способу снижения выброса SO_x из установки по производству цементного клинкера, при котором цементную сырьевую смесь подогревают и обжигают в установке, включающей циклонный подогреватель и обжиговую печь. Изобретение также относится к установке для реализации этого способа.

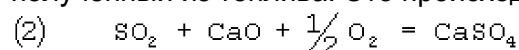
5 Установки вышеуказанного типа для производства цементного клинкера описаны в литературе.

Выбросы SO_2 из современных печных установок для производства цементного клинкера обычно относительно низки, поскольку сера, содержащаяся в топливе, загружаемом в обжиговую печь или любой кальцинатор, очень эффективно переходит в связанное
10 состояние, образуя сульфаты, которые выводятся из обжиговой печи в составе клинкера. Однако, если используемое сырье содержит сульфиды, как в случае часто встречающихся минералов пирита и марказита, могут наблюдаться несомненные выбросы из подогревателя.

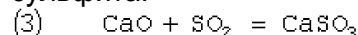
Это происходит из-за разложения пирита FeS_2 в подогревателе при температуре около
15 550°C в соответствии с уравнением:



после чего образовавшаяся сера немедленно превращается при сгорании в SO_2 . FeS несколько более устойчив и достигает зоны кальцинирования до начала горения, и образующийся таким образом SO_2 затем связывается с CaO таким же образом, как и SO_2 ,
20 полученный из топлива. Это происходит в соответствии с уравнением реакции:



В случае, если в сырье содержится пирит, до половины содержащейся серы может улетучиваться в форме SO_2 . Известно, что для снижения количества такого улетучиваемого SO_2 в некоторую часть подогревателя вводят абсорбент в виде CaO ,
25 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или иных основных соединений, так что SO_2 может быть связано с образованием сульфита:



На следующей стадии процесса сульфит переводят в сульфат.

30 Значительным недостатком этого известного способа является использование дополнительного количества абсорбента, что делает способ относительно дорогостоящим, особенно если применяемый абсорбент приходится покупать у внешнего источника.

В заявке WO 93/10884 описан способ, в котором отходящие газы с пылью, содержащей CaO , извлекают из участка установки, находящегося вблизи кальцинатора, и направляют в
35 тот участок подогревателя, в котором должно происходить поглощение SO_2 . Способ действенен, но требует больших дополнительных количеств CaO , снижая, таким образом, эффективность подогревателя как теплообменной установки.

В датской патентной заявке No. PA 1999 00867 описан усовершенствованный способ, посредством которого кальцинированную цементную сырьевую смесь перед вводом в
40 подогреватель извлекают, гасят и перемалывают. Однако недостатком этого способа также является снижение эффективности подогревателя как теплообменной установки.

Целью настоящего изобретения является создание способа, а также установки для производства цементного клинкера, посредством которых можно дешево и эффективно снизить выброс SO_x , не вызывая тем самым снижения эффективности подогревателя.

45 Это достигается при применении способа, упомянутого во введении и отличающегося тем, что:

- катализатор в виде хлорида и/или смеси нескольких хлоридов вводят в подогреватель на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону, причем свойством данного катализатора является то, что он присутствует в
50 зоне подогревателя, где образуется SO_2 , в твердом или расплавленном состоянии, и, таким образом, является эффективным, а в обжиговой печи он находится в парообразной форме,
- катализатор направляют вниз через подогреватель в обжиговую печь,
- из обжиговой печи извлекают некоторое количество потока отходящих газов обжиговой

печи, содержащих катализатор в парообразной форме,

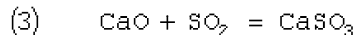
- извлеченный поток отходящих газов охлаждают так, что катализатор переходит в твердое состояние,

- твердое вещество отделяют от охлажденного потока отходящих газов и

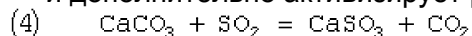
5 - по меньшей мере некоторую часть отделенного твердого вещества, содержащего катализатор, подают рециклом в подогреватель для повторного введения.

Таким образом достигают значительного снижения выброса SO_2 . Основанием для подобного вывода является следующее неожиданное наблюдение: хлорид и/или смесь нескольких хлоридов с вышеуказанными свойствами в отношении точек плавления и

10 кипения каталитически активизирует реакцию в соответствии с уравнением:



и дополнительно активизирует реакцию:



15 Таким образом, неожиданно оказалось, что можно катализировать реакцию SO_2 с карбонатом кальция CaCO_3 , который как таковой составляет около 80% сырья. Так как один из реагентов, а именно CaCO_3 , присутствует в больших количествах, восстановить SO_2 можно и без использования посторонних реагентов, и, кроме того, можно предполагать, что реакция будет протекать практически полностью, а следовательно, практически полным будет и восстановление SO_2 .

20 Установка для реализации способа в соответствии с настоящим изобретением отличается тем, что включает средства введения катализатора в подогреватель на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону, а также байпасную систему, включающую средства извлечения некоторой части потока отходящих газов из обжиговой печи, средства охлаждения извлеченного потока отходящих

25 газов, средства отделения твердого вещества от охлажденного потока отходящих газов и средства рециркуляции для повторного введения в подогреватель, по меньшей мере части отделенного твердого вещества, содержащего катализатор.

Дополнительные характеристики установки очевидны из приведенного ниже описания.

30 Катализатор можно вводить в подогреватель отдельно. Однако предпочтительно катализатор смешивать с сырьем, предпочтительно на установке для помола сырья, и вводить в таком виде в подогреватель вместе с сырьем. Также предпочтительно отделенное твердое вещество, содержащее катализатор, который рециркулирует для повторного введения, смешивать с сырьем на установке для помола сырья. Если количество подаваемого рециклом катализатора недостаточно, возможно добавление

35 свежего катализатора.

В качестве катализаторов могут быть применены различные хлориды, такие как CaCl_2 , KCl , NaCl , MnCl_2 и FeCl_3 . Хлориды можно применять отдельно, но для получения катализатора с необходимыми свойствами, в частности это касается температуры плавления, предпочтительно применять смесь различных хлоридов. Так как SO_2 по

40 существу образуется в подогревателе при температурах выше 550°C , температура плавления катализатора при 1 атмосфере должна быть преимущественно ниже 550°C .

Ряд существующих печных установок включает байпасную систему, предназначенную для удаления хлоридов и щелочных металлов из системы обжиговой печи. В таких случаях байпасную систему также применяют для извлечения, охлаждения и отделения отходящих

45 газов обжиговой печи, содержащих катализатор. Однако в этом случае отделенное твердое вещество содержит такие компоненты, как Cl , Na и K , присутствие которых нежелательно в цементе и, таким образом, лишь часть этого материала вновь поступает рециклом в подогреватель, и, следовательно, возникнет необходимость в добавлении свежего катализатора.

50 Ниже изобретение будет описано более подробно с помощью единственного схематичного чертежа, на котором изображена установка для реализации способа в соответствии с настоящим изобретением.

На чертеже показана установка для производства цемента, включающая циклонный

подогреватель 1, состоящий из циклонов 2, 3 и 4, кальцинатор 5 с последующим разделительным циклоном 6 и барабанная обжиговая печь 7. Установка дополнительно включает охладитель 9 клинкера для охлаждения обожженного цементного клинкера и канал 11 для подачи подогретого охлаждающего воздуха в кальцинатор 5. Сырье, поступающее с установки 21 для помола сырья, вводят в канал 8 для отходящего газа, который соединяет два самых верхних циклона 2, 3 подогревателя и, таким образом, сырье подогревают в противотоке отходящего газа при его прохождении через три циклона, после чего сырье кальцинируют в кальцинаторе 5. Кальцинированное сырье направляют из выпускного отверстия в днище разделительного циклона 6 в барабанную обжиговую печь 7. Отходящий газ из барабанной обжиговой печи 7 и кальцинатора 5 вытягивают из кальцинатора 5 через циклон 6 и продувают вверх через подогреватель 1 с помощью воздухоудвки 10.

В соответствии с изобретением катализатор подают в виде хлорида и/или смеси нескольких хлоридов в подогреватель на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону, составляющих зону подогревателя, где образуется SO_2 . Катализатор может быть подан отдельно в канал 8 для отходящего газа через впускное отверстие 8а или в соответствующий канал 12 для отходящего газа, который связывает циклон 4 с циклоном 3. Однако для получения эффективного смешивания с сырьем предпочтительно подавать катализатор на установку 21 для помола сырья и, таким образом, подавать катализатор в подогреватель через отверстие 8а вместе с сырьем.

Затем катализатор переносится вместе с сырьем вниз через подогреватель 1 в обжиговую печь 7. В подогревателе катализатор будет катализировать поглощение SO_2 , активизируя реакцию SO_2 с CaO , в которой образуется $CaSO_3$, а также реакцию SO_2 с $CaCO_3$, в которой образуется $CaSO_3$ и CO_2 . Образующийся $CaSO_3$ далее будет реагировать с образованием $CaSO_4$, который будет выходить из обжиговой печи в составе клинкера.

После выполнения своей задачи в подогревателе катализатор оказывается в барабанной обжиговой печи, где благодаря тому, что преобладающая температура обжиговой печи превышает $1100^{\circ}C$, катализатор будет присутствовать в парообразной форме, что является существенным условием для извлечения катализатора из системы обжиговой печи. Это производят посредством канала 14, извлекая часть потока отходящих газов, которая содержит катализатор в парообразной форме и пыль, и выпуская этот поток через входное отверстие для материала обжиговой печи.

Извлеченный поток отходящих газов затем частично охлаждают, вводя воздух в канал 14 через средства 16 введения воздуха, а частично - в башне 15 кондиционирования при условии введения воды, так что катализатор присутствует в твердой форме. В процессе охлаждения катализатор в основном конденсируется в пыль в форме хлорида щелочного металла.

После охлаждения твердое вещество отделяют от охлажденного потока отходящих газов в фильтровальном устройстве 17, откуда фильтрованный поток отходящих газов через воздухоудвку 18 и дымовую трубу 19 сбрасывают в атмосферу, причем по меньшей мере часть отфильтрованного материала, содержащего катализатор, подают рециклом в установку 21 для помола сырья или, альтернативно, непосредственно отправляют в подогреватель посредством некоторых транспортных средств 20 для повторной подачи в подогреватель. Здесь установка для помола сырья показана в виде прямоугольника, к которому добавляют ряд сырьевых компонентов А, В и С и, возможно, катализатор.

Формула изобретения

1. Способ снижения выброса SO_x из установки по производству цементного клинкера, при котором цементную сырьевую смесь подогревают и обжигают в установке, включающей циклонный подогреватель (1) и обжиговую печь (7), отличающийся тем, что катализатор в виде хлорида и/или смеси нескольких хлоридов вводят в подогреватель (1)

на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону (2, 3), при этом свойством катализатора является то, что он находится в твердом или расплавленном виде в зоне подогревателя, где образуется SO_2 , и, таким образом, является эффективным, а в обжиговой печи он находится в парообразной форме, катализатор направляют вниз через подогреватель (1) в обжиговую печь (7), из обжиговой печи (7) извлекают некоторое количество потока отходящих газов обжиговой печи, содержащих катализатор в парообразной форме, извлеченный поток отходящих газов охлаждают так, что катализатор переходит в твердое состояние, твердое вещество отделяют от охлажденного потока отходящих газов и, по меньшей мере, некоторую часть отделенного твердого вещества, содержащего катализатор, подают рециклом в подогреватель (1) для повторного введения.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор вводят отдельно в подогреватель (1).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор смешивают с сырьем, предпочтительно, на установке (21) для помола сырья и вводят в подогреватель (1) смешанным с сырьем.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделенное твердое вещество, содержащее катализатор, который подают рециклом для повторного введения, смешивают с сырьем на установке (21) для помола сырья.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что добавляют свежий катализатор.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор включает один или несколько хлоридов, таких как CaCl_2 , KCl , NaCl , MnCl_2 и FeCl_3 .

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что температура плавления катализатора составляет менее 550°C при давлении в 1 атмосферу.

8. Установка для реализации способа по п.1, включающая циклонный подогреватель (1) и обжиговую печь (7), отличающаяся тем, что она включает средства (8а) введения катализатора в подогреватель на стадии самого верхнего циклона или циклона, предшествующего самому верхнему циклону, а также байпасную систему, включающую средства (14) извлечения части потока отходящих газов обжиговой печи, средства (15, 16) охлаждения извлеченного потока отходящих газов, средства (17) отделения твердого вещества от охлажденного потока отходящих газов, и средства (20) рециркуляции, по меньшей мере, части отделенного твердого вещества, содержащего катализатор, для повторного введения его в подогреватель.