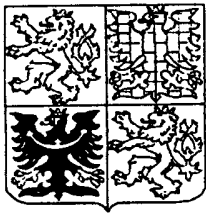


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 26.01.94

(32) 26.01.93

(31) 93/125

(33) AT

(40) 13.09.95

(21) 2088-94

(13) A3

6(51)

C 21 B 3/04

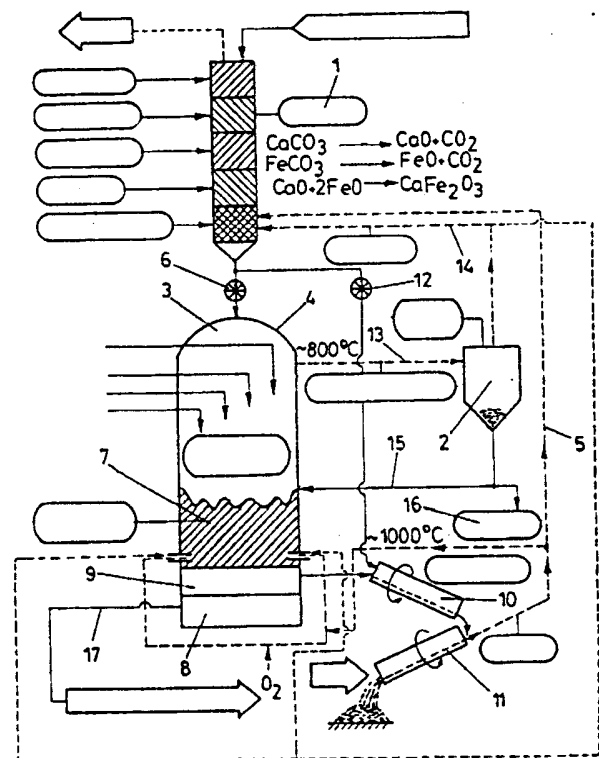
C 21 B 5/04

(71) Holderbank Financiere Glarus AG, Glarus, CH;

(72) Edlinger Alfred, Baden, CH;

(54) Způsob výroby surového železa a cementového slínku

(57) Způsob výroby surového železa cementového slínku v tavicím plynovém generátoru (3), při kterém je vsázka alespoň částečně předehřátá a případně odkysličená a předredukována nebo je vsazena ve formě šrotu, uhlí je vháněno do fluidní vrstvy (7) a je zplynováno za redukce vsázky a surové železo (8) i struska (9) jsou stahovány tekuté, přičemž se postupuje tak, že vápenatá sůl přisazovaná do tavicího plynového generátoru (3) případně spolu s dílčím množstvím železné rudy se předehřívá v předehřívací šachtě, kalcinuje se a vnáší se v závislosti na požadovaném složení slínku.



PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	30. VIII. 94	044609	2000 17 2088-94
Příl.		DOŠLO		

Způsob výroby surového železa a cementového slínku

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby surového železa a cementového slínku v tavicím plynovém generátoru, při kterém se vsázka alespoň částečně přehřeje a případně odkyslíčí a předredukuje nebo se sází ve formě šrotu, uhlí se vhání do fluidní vrstvy a za redukce vsázky se zplynuje a surové železo i struska se stahují tekuté.

Dosavadní stav techniky

Způsob výroby surového železa v tavicím plynovém generátoru se obvykle optimalizuje na požadovanou výtěžnost surového železa, přičemž se současně u většiny konvenčních způsobů počítá hospodárnost z příslušně hodnotného generovaného plynu z hlavy plynového generátoru. Struska je u takovýchto známých způsobů volena s ohledem na odstranění škodlivin z kovové lázně, přičemž se při současném zohlednění energetického využití generovaného plynu bez odpovídajících požadavků na kvalitu kovové lázně zpravidla získá strusková lázeň, která v žádném případě nevytváří výhodné předpoklady jako cementový slínek.

Úkolem vynálezu je tedy rozvinout způsob výše uvedeného druhu tak, aby mohly být vyráběny surové železo a cementový slínek bezprostředně v jednom tavicím plynovém generátoru a aby mohla být při výrobě surového železa bezpečně odstraněna celá řada škodlivých látek.

Podstata vynálezu

Úkol je vyřešen způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vápenatá sůl sázená do tavicího plynového generátoru, případně spolu s dílčím množstvím železné rudy, se předehtřeje v předehtřivací šachtě a kalcinuje se a sází se v závislosti na požadovaném složení cementového slínku. Protože se vápenatá sůl sází v závislosti na požadovaném složení cementového slínku, jsou parametry nutné pro způsob podle vynálezu dány kvalitou cementového slínku. Použití strusky jako cementového slínku předpokládá zpravidla vyšší obsah CaO , proto může být způsob podle vynálezu využit pro současnou výrobu surového železa a cementového slínku s podstatně méně hodnotným vsázkovým materiálem. Surová ruda využitá podle vynálezu může oproti obvyklým vsázkovým materiálům v konvenční vysoké peci obsahovat vysoké podíly CaO , SiO_2 a Al_2O_3 , protože tyto doprovodné složky rudy představují složky pro výrobu slínku. Protože již také není nutná pro procesy v tavicích generátorech dosud obvyklá optimalizace kvality generovaného plynu, může být hospodárný způsob uskutečněn pomocí dobropisu příslušných tepelných bilancí pro výrobu slínku. V případě odděleného předehtřátí vápenatého slínu, který je případně smíchán se železnou rudou, se po předehtřátí vsazený materiál nejprve kalcinuje a případně slínuje, přičemž se pro kalcinaci a případné slinování může bezprostředně využít procesní odpadní teplo. Použití železné rudy a zvláště dílčího množství železné rudy pro tímto způsobem předehtřivanou a kalcinovanou vápenatou sůl vede současně k tvorbě snadno redukovatelných feritů, které zlepšují výtěžnost železa.

Vedle méně hodnotné železné rudy s relativně vysokým obsahem MgO , CaO , SiO_2 a Al_2O_3 může být tavicí plynový generátor zavážen tuhou nebo tekutou ocelářenskou struskou. Místo uhlí mohou být alespoň částečně sázeny různé látky obsahující uhlík, jako například olejová břidlice, komunální a průmyslový odpad nebo domácí odpad, a použití přehřívací šachty pro odkysličení a přehřev vápenatého slínku umožňuje podstatně jednodušším způsobem přizpůsobit vápenatou sůl požadovanému složení cementového slínku a vést výrobu s ohledem na požadovanou kvalitu cementového slínku. Do hlavy tavicího plynového generátoru se známým způsobem vhání kromě látek obsahujících uhlík také přehřívá směs vzduchu a kyslíku, přičemž produktem spalovací reakce je kromě tavicího tepla i redukční plyn, který sestává hlavně z oxidu uhelnatého, vodíku a oxidu uhličitého. Protože proces zplynování nemusí být optimalizován ve smyslu zlepšení výhřevnosti generovaného plynu, může se zde pracovat s relativně podstatně nižšími teplotami, protože není požadován zvýšený podíl CO za účelem zlepšení výhřevnosti.

V závislosti na dávkování vápenaté soli se může bezprostředně získat roztavená struska, která má podle požadovaného technologického složení cementu kvalitu vysokopecní strusky, slínku bílého cementu, slínku portlandského cementu, slínku Ferrariho cementu, slínku rudného cementu nebo speciálního slínku.

Pro zamezení nadměrného tepelného zatížení se může projevit jako žádoucí nepřidávat vápenatou sůl pro dosažení požadované kvality cementového slínku výhradně do tavicího plynového generátoru, protože velké množství vápenaté soli by mělo za následek

zvýšení teploty tavení strusky a viskozity strusky. Viskozita strusky sice může být částečně opět snížena přidáním odpovídajících přísad, jako například CaF_2 , celkově však není příliš vysoká teplota tavení strusky žádoucí. V takových případech může být způsob podle vynálezu s výhodou proveden tak, že dílčí množství přehřáté kalcinační látky se smísí se za tekuta odpíchnutou struskou z tavicího plynového generátoru ve slinovacím zařízení, takže může být nastaven požadovaný obsah CaO požadovaného cementového slínku v reaktoru odděleném od tavicího plynového generátoru, totiž ve slinovacím zařízení. Takovéto slinovací zařízení může být jednoduchým způsobem tvořeno rotačními trubkovými pecemi, zvláště kaskádou rotačních trubkových pecí.

Pro zlepšení energetické bilance a bezpečné odstranění škodlivých látek se může v rámci způsobu podle vynálezu s výhodou postupovat tak, že se do tavicího plynového generátoru nebo do přehřívací šachty vhánějí spolu se spalovacím vzduchem odpadní látky obsahující chlór, jako například dioxiny a furany zatížené PCB (polychlorované bifenyly). Odpadní látky obsahující chlór se tepelně rozkládají za účelem odloučení chloridu ve formě chloridu vápenatého nebo jiných sloučenin v případě příslušně velkého množství vápenaté soli, jak o to usiluje vynález nebo jak k tomu dojde v přehřívací šachtě. Dále může být takovýto zvýšený obsah chlóru s ohledem na relativně vysokou teplotu tavení strusky bezprostředně využit k tomu, aby se vyloučil, případně získal zvýšený obsah alkalických látek ve skladbě cementového slínku. S výhodou se při tom postupuje tak, že generovaný plyn z tavicího plynového generátoru se vyčistí v horkém cyklonu

za kondenzace alkalických látek a případně sloučenin těžkých kovů, přičemž s výhodou se vyčištěný generovaný plyn spaluje s chladicím vzduchem z chlazení slínku tuhnoucího ze strusky a použije se ke kalcinaci vsázkového materiálu z výchozího materiálu obsahujícího uhličitany. Takto se podstatně zlepší energetická bilance způsobu podle vynálezu.

Pokud by měl cementový slínek obsahovat příliš vysoký podíl oxidu železa, může být v případě způsobu podle vynálezu na základě separace v procesu v tavicím plynovém generátoru a procesu probíhající v slinovacím zařízení odděleně od tavicího plynového generátoru výhodně snížit obsah oxidů železa redukcí ve strusce. S výhodou při tom může být přebytečný oxid železa redukován ve strusce za odloučení kovové lázně, přičemž takováto redukce se zdá být výhodná zvláště tehdy, jestliže se k roztavené tekuté strusce v tavicím plynovém generátoru přisadí tekutá struska z konvertoru v množství dostatečném pro zhodnocení zbytkového železa. Pokud má být slínek rudného cementu vyroben bez přidání tekuté ocelářenské strusky, je možné připravit zvýšený podíl oxidu železa ve vyráběném slínku už v tavicím plynovém generátoru pouze částečnou redukcí vsazené železné rudy, případně feritů.

Pro optimální využití vysokého volného a latentního tepla strusky při výrobě cementového slínku je výhodné postupovat tak, že chlazení taveného slínku probíhá při teplotě nad 1000°C ve fluidačním, případně fluidním chladicím zařízení za použití chladicího vzduchu, přičemž při chlazení je dána možnost tvorby požadovaných fází cementového slínku, zvláště alitu a belitu,

v odpovídajícím množství a současně se připraví odpovídající množství přehřátého chladicího vzduchu pro přehřev. S výhodou se postupuje tak, že výdrž na teplotách nad 1000°C za účelem tvorby fází cementového slínku alitu a belitu je volena alespoň 15 minut, nejlépe 25 až 30 minut.

S ohledem na možnost využití méně hodnotného uhlí v procesu v tavicím plynovém generátoru nebo použití olejové břidlice, odpadního popela jako látky obsahující křemičitany a odpadního šrotu může vzniknout při relativně vysokém obsahu síry také odpovídající množství sulfidicky vázané síry ve strusce. S výhodou se v těchto případech postupuje tak, že se sulfidicky vázaná síra a karbid vápníku oxidují ve slinovacím zařízení na SO_3 , popřípadě CaO a CO_2 .

Celkově se oddělením metalurgické oxidačně-redukční práce a následným dohotovením kvality strusky uskuteční způsob výroby, při kterém může být postup optimalizován za současného získávání surového železa z méně hodnotných výchozích materiálů a cementového slínku. Silně zásaditá struska, jak je žádoucí pro výrobu cementového slínku, může být principiálně obohacena oxidem železa, přičemž je známo, že takovéto oxidy železa působí ve strusce jako taviva, takže vznikne tavený slínek ovšem s relativně vysokým obsahem oxidů železa. Takovéto tavené slínky jsou známy například jako Ferrariho cement nebo rudný cement. V případě takto vysokého obsahu oxidů železa ve strusce může být sekundární metalurgií v dosud tekuté strusce ve slinovacím zařízení, například ve druhé pánvi, redukován obsah oxidů železa uhlíkem na požadovanou hodnotu.

Na základě relativně vysokého redukčního potenciálu taveniny železa v tavicím plynovém generátoru se redukuje zanesené sloučeniny těžkých kovů, které se tam dostaly se vsazeným odpadním materiálem, především ale zinek, olovo, měď a nikl. Zinek přejde při takovémto postupu do plynné fáze, oproti tomu měď a nikl se rozpustí v kovové lázni a olovo jako hutní legura vytvoří pod kovovou lázní tekutou fázi. Nežádoucí měď při tom představuje jediné podstatné omezení pro kvantitativní bilanci vsazovaného odpadního materiálu, protože měď jako škodlivá látka v železe smí být v surovém železe obsažena pouze v malých, maximálně přípustných množstvích. Síra a chrom přejdou obvykle do struskové fáze, přičemž v každém případě vsazený kovový hliník se spálí a také se naváže do struskové fáze.

Větší množství odpadních látek s vyššími koncentracemi těžkých kovů může být stejně jako přebytečné alkalické látky odstraněno chlorováním, přičemž část spalovacího a redukčního uhlí může být nahrazena odpadními rozpouštědly s obsahem chlóru, jako je například trichlorethylen, nebo například může být k surovému materiálu v předehřívacím zařízení, případně v tavicím plynovém generátoru prisazen chlorid vápenatý.

Čištění generovaného plynu z hlavy tavicího plynového generátoru může být prováděno v horkém cyklonu při relativně nízkých teplotách od 800 do 1000°C. Při takovýchto teplotách mohou kondenzovat alkalické sloučeniny zplynované v tavicím plynovém generátoru a chloridy těžkých kovů, přičemž zinek se může oxidovat na oxid zinečnatý a také může být odloučen jako prach.

Mezi horkým cyklonem a tavicím plynovým generátorem mohou plyny cirkulovat, takže se umožní ustavení koncentrace na hodnotu vhodnou pro další využití.

V předehřívací šachtě může být generovaný plyn odvedený z horkého cyklonu s výhodou spálen se vzduchem předehřátým ve slinovacím zařízení, takže vápenatý slin může být odkysličen a případně přeměněn rudou, čímž vzniknou snadno redukovatelné fáze feritu. Současně se takovýmto předehřevem dosáhne velmi účinného vyčištění výfukových plynů a především odprášení a zbytkové odsíření. Oxidy dusíku mohou být odbourány konvenčním způsobem vháněním čpavku v oblastech teplot okolo 900°C, přičemž toto vhánění tryskou probíhá ve spodní části předehřívací šachty.

Tavený slínek může být po odpovídajícím řízení fází chlazení s odpovídající výdrží na teplotách nad 1000°C pro vytvoření fází slínku alitu a belitu granulován, přičemž granulace taveného slínku může být provedena zvláště jednoduchým způsobem pomocí lopatkového kola. Chladicí vzduch předehřátý při chlazení taveného slínku může být za účelem zlepšení energetické bilance použit pro odkysličení vápenatého slinu a pro spálení v tavicím plynovém generátoru.

Přehled obrázků na výkresech

Příkladné provedení vynálezu je znázorněno na výkrese, kde na obr. 1 je schéma příkladného provedení zařízení vhodného pro provádění způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Na obr. 1 je znázorněna předehřívací šachta 1, která se zavází vápenatým slinem a železnou rudou. Vsazený vápenatý slin a přisazená železná ruda procházejí v předehřívací šachtě nejprve pásmem sušení, na které navazuje předehřívací pásmo. Následně prochází vsazený materiál kalcinačním pásmem a slinovacím pásmem, ve které se tvoří vápenatý ferit. Energie nutná pro kalcinaci a pro předehřev se získá ve spalovacím pásmu spalováním v cyklonu 2 vyčištěného generovaného plynu z hlavy 3 tavicího plynového generátoru 4 s předehřátým vzduchem, který je přiváděn potrubím 5. Z předehřívací šachty 1 se materiál dostává přes turniketový závěr 6 v tavicích plynových generátorech, přičemž do hlavy tavicího plynového generátoru je přes odpovídající přírady spolu s nosným plynem vháněno uhlí, olejová břidlice, odpadní popel, odpadní šrot a/nebo domácí odpad. Odpadní šrot je značně předredukovaný materiál, takže v těchto případech může odpadnout hloubková předredukce železné rudy a pouze dílčí množství železné rudy je přisazeno k vápenatému slinu. S ohledem na podstatně vyšší obsah vápna vzhledem k požadovanému složení roztažené strusky může být přidáván také značný podíl výchozího materiálu potřebného pro získání surového železa společně s vápenatým slinem za tvorby feritů, které jsou zvláště snadno redukovatelné.

Redukce vsázkového materiálu za současného přivádění tavicího tepla probíhá v uhelné fluidní vrstvě 7 ve spodní části tavicího plynového generátoru. U spodku tavicího plynového generátoru se sbírá tavenina 8 surového železa, na které plave rozta-

vená struska. V pravidelných časových intervalech se provádí odpich roztaveného surového železa stejně jako roztavené strusky, přičemž roztavená struska se odvádí do slinovacího zařízení sestávajícího ze dvou rotačních trubkových pecí 10, 11. V první rotační trubkové peci 10 se při tom popřípadě přidá kalcinovaný vápenatý slin, který je vnášen přes turniketový uzávěr 12. Chladičí vzduch je přiváděn přes druhou rotační trubkovou pec 11, takže je zajištěno požadované chlazení vzduchem při současném předehřevu později použitého spalovacího vzduchu, jak je zpátky veden potrubím 5 do předehřívací šachty.

Generovaný plyn z hlavy 3 tavicího plynového generátoru 4 se přivádí potrubím 13 do horkého cyklonu 2, přičemž v generovaném plynu jsou obsaženy vedle oxidu uhelnatého a vodíku také alkalické látky a zinek, vždy podle přísad, popřípadě složení příměsí v tavicím plynovém generátoru a zvláště v závislosti na množství chlóru. Vyčištěný generovaný plyn je veden zpět potrubím 14 do spalovacího pásma předehřívací šachty 1, zatímco odloučené pevné látky cirkulují a potrubím 15 jsou odváděny zpět do uhelné fluidní vrstvy. Po dosažení odpovídající koncentrace využitelných látek v cirkulujících pevných látkách se může provést odvod k odpadu 16. Další možnost spočívá v tom, že se dílčí proud vyčištěného plynu z cyklonu vede do tavicího plynového generátoru do spalovacího pásma, tedy do uhelné fluidní vrstvy.

Surové železo se po odpichu 17 surového železa dále odvádí do ocelárny.

Vynález bude dále podrobněji popsán pomocí příkladného provedení.

Byla roztavena vsázka z pyritu (hematitu) a vápenatý slin za vzniku lázně slínku a železa se složením:

Slínek	(%)
SiO ₂	18,1
Al ₂ O ₃	8,5
Fe ₂ O ₃	10,9
CaO	61,0
MgO	1,8
SO ₃	3,3

Železo	(%)
C	4,43
Si	0,05
Mn	0,12
P	0,087
S	0,013 (0,003)
Cu	1,133 (0,073)

Jako redukční prostředek byl použit antracit a faktor slínek/surové železo byl nastaven na 1.

Pevnost cementu byla s hodnotami

7 dní 31 N/mm²

28 dní 42 N/mm²

označena jako vynikající, přičemž zvláště výhodná je vysoká počáteční pevnost.

P A T E N T O V É

2088-94

č.j.	044609
DOŠLO	
30. VIII 94	
U RAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

1. Způsob výroby surového železa a cementového slínku v tavicím plynovém generátoru (4), při kterém je vsázka alespoň částečně předeheřáta a popřípadě odkysličená a předredukována nebo je vsazena ve formě šrotu, uhlí je vháněno do fluidní vrstvy (7) a za redukce vsázky je zplynováno a surové železo i struska jsou staženy tekuté, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vápenaté soli sázené do tavicího plynového generátoru (4) se předeheřívají v předeheřivací šachtě (1) popřípadě s dílčím množstvím železné rudy, kalcinují se, přičemž se sázejí v závislosti na požadovaném složení cementového slínku.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dílčí část předeheřátého kalcinátu se smísí se za tečuta odpíchnutou struskou z tavicího plynového generátoru (4) ve slinovacím zařízení.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se spalovacím vzduchem se do tavicího plynového generátoru (4) nebo předeheřivací šachty (1) vhánějí odpadní látky obsahující chlór, jako například dioxiny a furany zatížené PCB (polychlorované bifenyly).

4. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že generovaný plyn z tavicího plynového generátora

ru (4) se čistí v horkém cyklónu za kondenzace alkalických látek a případně sloučenin těžkých kovů.

5. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vyčištěný generovaný plyn se spolu s chladicím vzduchem z chlazení slínku tuhnoucího ze strusky spaluje a použije se ke kalcinaci vsázkového materiálu zahrnujícího výchozí materiál obsahující uhličitany.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že přebytečný oxid železa se redukuje ve strusce při odlučování tekutého železa (8).

7. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se do roztavené tekuté strusky (9) z tavicího plynového generátoru přisadí tekutá struska z konvertoru v množství dostatečném pro zhodnocení zbytkového železa.

8. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že chlazení taveného slínku probíhá při teplotě nad 1000°C ve fluidačním chladicím zařízení za použití chladicího vzduchu.

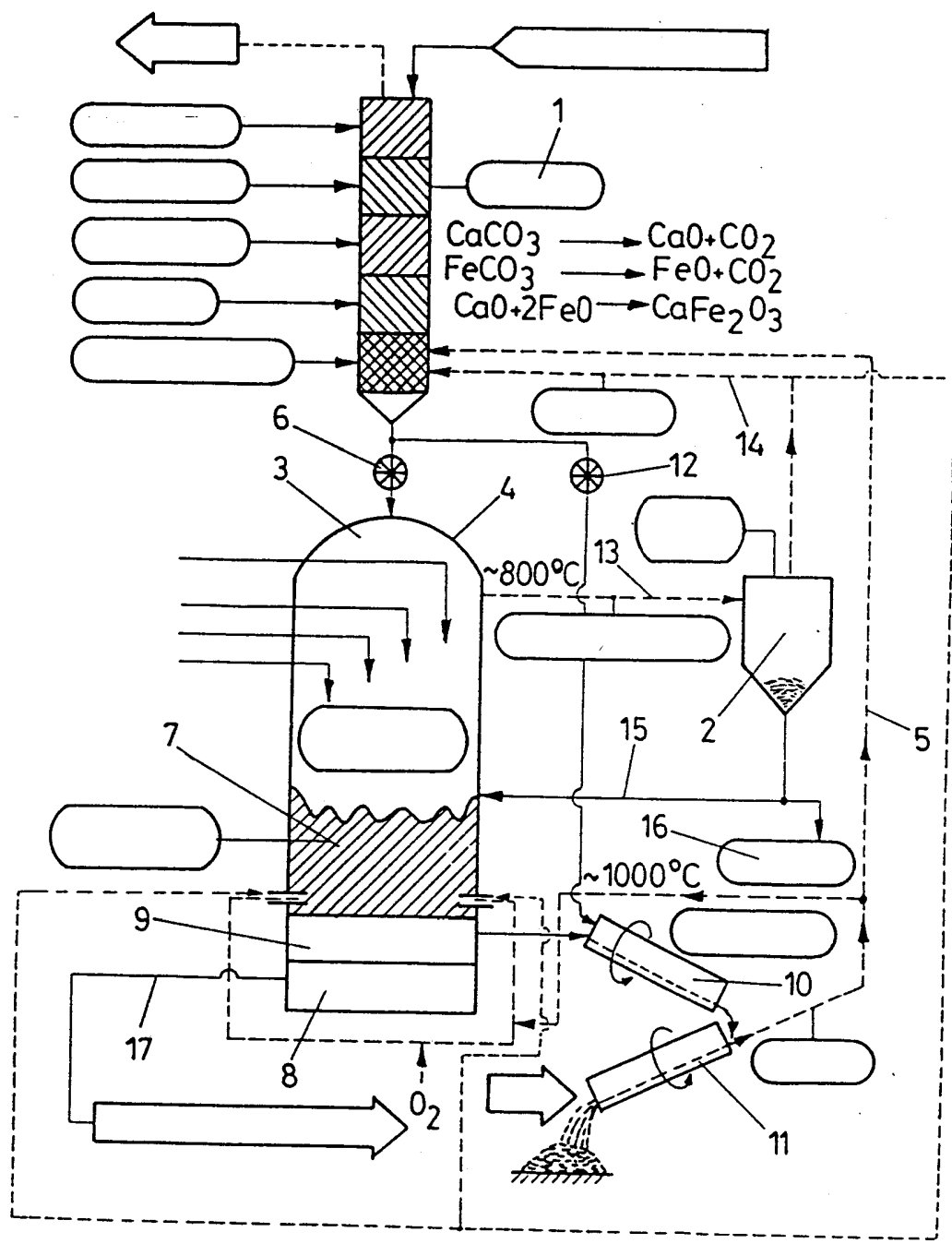
9. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že výdrž na teplotách nad 1000°C je volena alespoň 15 minut, nejlépe 25 až 30 minut pro vytvoření fází cementového slínku alit a belit.

10. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že se ve slinovacím zařízení oxiduje sulfi-
dicky vázaná síra a karbid vápníku na SO_3 , popřípadě CaO a CO_2 .

11. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že v tavicím plynovém generátoru (4) se
s uhlím vnášejí olejová břidlice, odpad, odpadní šrot nebo oce-
lárenská struska nebo ocelářenský prach.

2088-94

č.j. 56868
DOŠLO 09. XI 94
URAD PRIMERNOVEHO VLASTNICTVA
PRIL.



Obr. 1