

# PATENTOVÝ SPIS

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-766**  
(22) Přihlášeno: **19.09.2001**  
(30) Právo přednosti: **05.10.2000 DK 20001479**  
(40) Zveřejněno: **17.09.2003**  
**(Věstník č. 9/2003)**  
(47) Uděleno: **01.08.2012**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.09.2012**  
**(Věstník č. 37/2012)**  
(86) PCT číslo: **PCT/IB2001/001713**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/028512**

(11) Číslo dokumentu:

## 303 436

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:  
**B01D 53/50 (2006.01)**

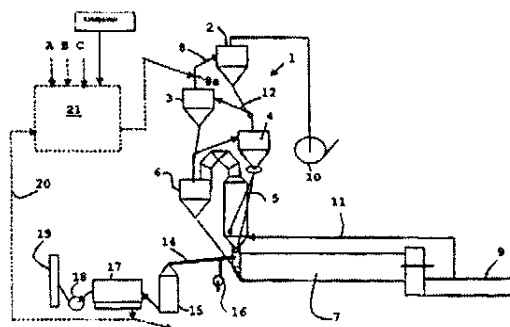
(56) Relevantní dokumenty:  
WO 9310884 A; DE 19511304 A; DE 3728128 C.

(73) Majitel patentu:  
F. L. SMIDTH A/S, Valby, DK  
(72) Původce:  
Skaarup Jensen Lars, Vallensbaek, DK  
Skyum Jøns Ebbe, Vaerløse, DK

(74) Zástupce:  
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
14000

(54) Název vynálezu:  
**Způsob snížení emise SO<sub>x</sub> v zařízení pro  
výrobu cementového slínku a výrobní zařízení k  
provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:  
Způsob snížení emise SO<sub>x</sub> v zařízení pro výrobu cementového slínku, kdy výchozí cementová surovina se předehřívá a vypaluje v zařízení, které obsahuje předehříváč (1) a vypalovací pec (7). Katalyzátor, ve formě chloridu a/nebo směsi několika sloučenin chloridu, mající vlastnost, že bude přítomen v tuhé nebo roztavené formě v zóně cyklónového předehříváče (1), kde se vytváří SO<sub>2</sub> a takto musí být účinný a odpařen, se zavádí do cyklónového předehříváče (1) v jeho nejvyšší úrovni (2, 3), nebo v úrovni předcházející jeho nejvyšší úrovni (2, 3). Katalyzátor se směřuje dolů skrz cyklónový předehříváč (1) do vypalovací pece (7). Z vypalovací pece (7) se extrahuje částečné množství odčerpaného plynu obsahující katalyzátor v plynné formě. Extrahovaný odčerpávaný proud plynu se ochlazuje, takže je katalyzátor přítomen v tuhé formě, tuhá látka se oddělí z ochlazeného odčerpaného proudu plynu a alespoň část oddělené tuhé látky obsahující katalyzátor se recykluje pro opětovné zavedení do cyklónového předehříváče (1).



CZ 303436 B6

## Způsob snížení emise SO<sub>x</sub> v zařízení pro výrobu cementového slínku a výrobní zařízení k provádění tohoto způsobu

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu snížení emise SO<sub>x</sub> v zařízení pro výrobu cementového slínku, kdy je výchozí cementová moučka předehřívána a vypalována ve výrobním zařízení, které obsahuje cyklónový předehříváč a vypalovací pec. Vynález se také týká výrobního zařízení k provádění  
10 tohoto způsobu.

### Dosavadní stav techniky

15 Zařízení výše uvedeného typu k výrobě cementového slínku jsou všeobecně známá z literatury.

Emise SO<sub>2</sub> u těchto moderních vypalovacích zařízení na výrobu cementového slínku je obvykle relativně nízká díky skutečnosti, že síra, obsažená v palivu, které vstupuje do vypalovací pece a pro jakoukoliv pražicí pec, je vázána velmi účinně ve formě síranu, který je prostoupen ve slínku  
20 a vypouštěn z vypalovací pece. Nicméně, může se objevit jistá emise u předehříváče, jestliže použité výchozí suroviny obsahují sulfid, jak je tomu v případě hojně se vyskytujících minerálů pyritu a markazitu.

Příčinou je rozložení FeS<sub>2</sub> v předehříváči při teplotě 550 °C podle rovnice

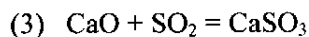


Příčemž následně po evaporaci je S okamžitě konvertována na SO<sub>2</sub>. FeS je poněkud více rezistentní a dosahuje kalcinační zóny před vypálením a SO<sub>2</sub> takto vyvinutý je dodatečně vázán CaO obdobným způsobem, který je produkovan palivem. Toto se děje v souladu s reakcí podle rovnice



V případě přítomnosti pyritu ve výchozích surovinách, je zde riziko úniku kolem poloviny obsahu síry ve formě SO<sub>2</sub>.

Ke snížení nárůstu jakéhokoliv takového úniku SO<sub>2</sub> je známa praxe, kdy je zavedeno absorpční  
35 činidlo ve formě CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, nebo jiné základní komponenty v některých polohách v předehříváči, takže SO<sub>2</sub> může být vázán ve formě sulfidu



V následující fázi procesu bude sulfid přeměněn na síran.

40 Významnou nevýhodou tohoto známého způsobu je to, že vyžaduje použití nadbytečného množství absorpčních činidel, která činí tuto metodu relativně nákladnou, zejména tehdy, kdy má být použité absorpční činidlo zakoupeno z externích zdrojů. Dokument WO 93/10884 popisuje způsob, při kterém odčerpávané plyny obsahující naloženy prach-CaO jsou extrahovány z lokace blízko pražicí pece a nasměrovány do lokace v předehříváči, kde probíhá absorpce SO<sub>2</sub>. Způsob  
45 je funkční, ale vyžaduje podstatné, nadbytečné množství CaO a proto poněkud snižuje účinnost předehříváče jako jednotky pro výměnu tepla. Jiný dánský dokument poskytuje zdokonalenou metodu, při které je výchozí kalcinována cementová moučka extrahována, hašena a mleta před zavedením do předehříváče. Nicméně, nevýhodou této metody je rovněž snížená účinnost předehříváče jako jednotky pro výměnu tepla.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky stavu techniky jsou odstraněny způsobem snížení emise SO<sub>x</sub> v zařízení pro výrobu cementového slínku podle vynálezu, kdy výchozí cementová surovina se předhřívá a vypaluje v zařízení, které obsahuje předehříváč a vypalovací pec, jehož podstatou je to, že katalyzátor, ve formě chloridu a/nebo směsi několika sloučenin chloridu, mající vlastnost, že bude přítomen v tuhé nebo roztavené formě v zóně cyklónového předehříváče, kde se vytváří SO<sub>2</sub> a takto musí být účinný a odpařen, se zavádí do cyklónového předehříváče v jeho nejvyšší úrovni, nebo v úrovni předcházející jeho nejvyšší úrovni, katalyzátor se směřuje dolů skrz cyklónový předehříváč do vypalovací pece, přičemž z vypalovací pece se extrahuje částečné množství odčerpaného plynu obsahující katalyzátor v plynné formě, extrahovaný odčerpávaný proud plynu se ochlazuje, takže je katalyzátor přítomen v tuhé formě, tuhá látka se oddělí z ochlazeného odčerpaného proudu plynu a alespoň část oddělené tuhé látky obsahující katalyzátor se recykluje pro opětovné zavedení do cyklónového předehříváče, jakož i to, že katalyzátor se zavádí do cyklónového předehříváče samostatně, nebo že se katalyzátor směšuje s výchozími surovinami především ve výchozím drticím zařízení a zavádí se do cyklónového předehříváče ve směsi s komponentami výchozí suroviny.

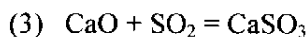
Podstatou způsobu je rovněž to, oddělená tuhá látka obsahující katalyzátor a recyklovaná pro opětovné zavedení se směšuje s komponentami výchozí suroviny v drticím zařízení, jakož i to, že se dodává čerstvý katalyzátor, nebo že katalyzátor obsahuje jednu nebo několik sloučenin chloridu jako je CaCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl, MnCl<sub>2</sub> a FeCl<sub>3</sub>.

Dále je podstatou to, katalyzátor má tavný bod při teplotě nižší než 550 °C při tlaku 0,1 MPa.

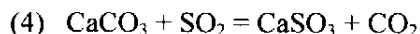
Nedostatky stavu techniky jsou dále odstraněny výrobním zařízením podle vynálezu, obsahující cyklónový předehříváč a vypalovací pec, jehož podstatou je to, že dále obsahuje otvor v potrubí k zavedení katalyzátoru do cyklónového předehříváče v jeho nejvyšší úrovni, nebo v úrovni předcházející jeho nejvyšší úrovni, stejně jako odtokový systém tvořeny potrubím k extrahování a částečnému odčerpání proudu plynu z vypalovací pece, a dále obsahuje prostředky k ochlazení extrahovaného odčerpaného proudu plynu tvořené vzduchovým vstřikovacím ústrojím a přípravou chladicí věži a příváděcí prostředky k recyklaci alespoň části separované tuhé látky obsahující katalyzátor k opětovnému zavedení do cyklónového předehříváče.

Výhodou způsobu a zařízení podle vynálezu je dosažení levné a účinné redukce emise SO<sub>x</sub>, aniž by to znamenalo významné snížení účinnosti předehříváče.

Takto je dosaženo účinné redukce emise SO<sub>x</sub>, kde sloučeniny chloridu a/nebo směsi několika sloučenin chloridu mají vlastnosti, které s ohledem na tavný bod a bod varu vybudí katalytickou reakci podle rovnice



a dále uskuteční reakci podle rovnice



Bylo zjištěno, že je možné podnítit reakci SO<sub>2</sub> s uhličitánem vápenatým CaCO<sub>3</sub>, který sám o sobě konstituuje kolem 80 % výchozích surovin. Jelikož jedna reagující látka, jmenovitě CaCO<sub>3</sub> je přítomna ve velikém množství, redukce SO<sub>2</sub> může být uskutečněna bez jakéhokoliv použití nepatřičných chemikálií a navíc, reakce a tím redukce SO<sub>2</sub> musí být hodnocena přibližně jako úplná.

### Objasnění obrázků na výkrese

Příkladné provedení způsob snížení emise  $SO_x$  v zařízení pro výrobu cementového slínku a provozní zařízení k provádění tohoto způsobu je znázorněno na přiloženém výkrese, kde představuje obr. 1 schéma zařízení a výrobního procesu.

### Popis příkladného provedení

Zařízení podle obr. 1 tvoří cyklónový předehřivač 1 sestávající z úrovní 2, 3, 4 cyklónového předehřivače 1, pražicí pece 5 s následujícím oddělovacím cyklónem 6 a rotační vypalovací peci 7. Výrobní zařízení dále obsahuje chladič 9 slínku k ochlazení vypáleného cementového slínku a potrubí 11 k zavádění předem ohřátého chladicího vzduchu do pražicí pece 5. Surovina z výchozího drticího zařízení 21 je zaváděná do potrubí 8 k odčerpávání plynu, které spojuje dvě nejvyšší úrovně 2, 3 cyklónového předehřivače v protiproudu k odčerpávanému plynu během jeho proudění skrz tři úrovně 2, 3, 4, přičemž následně podléhá žihání v kalcinační-pražicí peci 5. Ze spodního výstupu oddělovacího cyklónu 6 je kalcinovaná výchozí surovina vedena do rotační vypalovací pece 7. Odčerpávaný plyn z rotační vypalovací pece 7 a z pražicí pece 5 je odtahován z pražicí pece 5 skrz oddělovací cyklónu 6 a vzhůru skrz cyklónový předehřivač 1 pomocí ventilátoru 10. Podle vynálezu, katalyzátor je dodáván ve formě sloučeniny chloridu a/nebo směsi několika sloučenin do cyklónového předehřivače 1 ve fázi nejvyšší úrovně 2 nebo v úrovni předcházející, čímž je konstituována zóna cyklónového předehřivače 1, ve které vzniká  $SO_2$ . Katalyzátor může být samostatně dodáván do potrubí 8 pro odčerpávaný plyn přes otvor 8a, nebo do odpovídajícího potrubí 12 pro odčerpávaný plyn, které spojuje úroveň 4 s úrovní 3. Nicméně, je výhodné, je-li katalyzátor dodáván do výchozího drticího zařízení 21 za účelem získání efektivní směsi s výchozími surovinami a tímž proto, že katalyzátor je takto dodáván do cyklónového předehřivače 1 přes otvor 8a promíšený s výchozími surovinami. Následně je katalyzátor přenášen spolu s výchozími surovinami směrem dolů skrz cyklónový předehřivač 1 do vypalovací pece 7. V cyklónovém předehřivači 1 podněcuje katalyzátor absorpci  $SO_2$  vybuzením jeho reakce s  $CaO$  ke vzniku  $CaSO_3$  a též jeho reakce s  $CaCO_3$  ke vzniku  $CaSO_3$  a  $CO_2$ . Vzniklý  $CaSO_3$  dále reaguje k tvorbě  $CaSO_4$ , který bude odebíráán z vypalovací pece 7. Po ukončení funkce v cyklónovém předehřivači 1 skončí katalyzátor v rotační vypalovací peci 7, kde díky převládající vypalovací teplotě vyšší než  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  bude přítomen v kondenzované formě, která splňuje podmínku pro extrahování katalyzátoru z vypalovacího systému. To se děje prostřednictvím potrubí 14, extrahováním a částečným odčerpáváním proudu plynu, který obsahuje katalyzátor v kondenzované formě a prach a vytažením materiálu přívodním koncem rotační vypalovací pece 7.

Extrahovaný odčerpávaný proud plynu je následně částečně ochlazován vstříkáváním vzduchu do potrubí 14 prostřednictvím vzduchového vstříkovacího ústrojí 16 a částečně v přípravné chladicí věži 5, která je vystavena postřiku vodou, takže katalyzátor je přítomen v tuhé formě. Katalyzátor se v zásadě kondenzuje na prachu ve formě alkali-chloridu během procesu ochlazování.

Po ochlazení je tuhá látka oddělována z ochlazeného odčerpaného proudu plynu ve filtračním uspořádání 17, ze kterého je filtrovaný očištěný odčerpaný proud plynu uvolňován do atmosféry přes ventilátor 18 a šachtu 19, přičemž alespoň část filtrovaného materiálu, který obsahuje katalyzátor, podléhá recyklaci v drticím výchozím zařízení 21, nebo alternativně přímo v cyklónovém předehřivači 1, kam je přiváděna nespécifikovaným přiváděcím prostředkem 20 pro opětovné zavedení do cyklónového předehřivače 1. Výchozí drticí zařízení 21 je pouze znázorněno jako box, k němuž je přidána řada komponent A, B, C výchozí suroviny a případně katalyzátor.

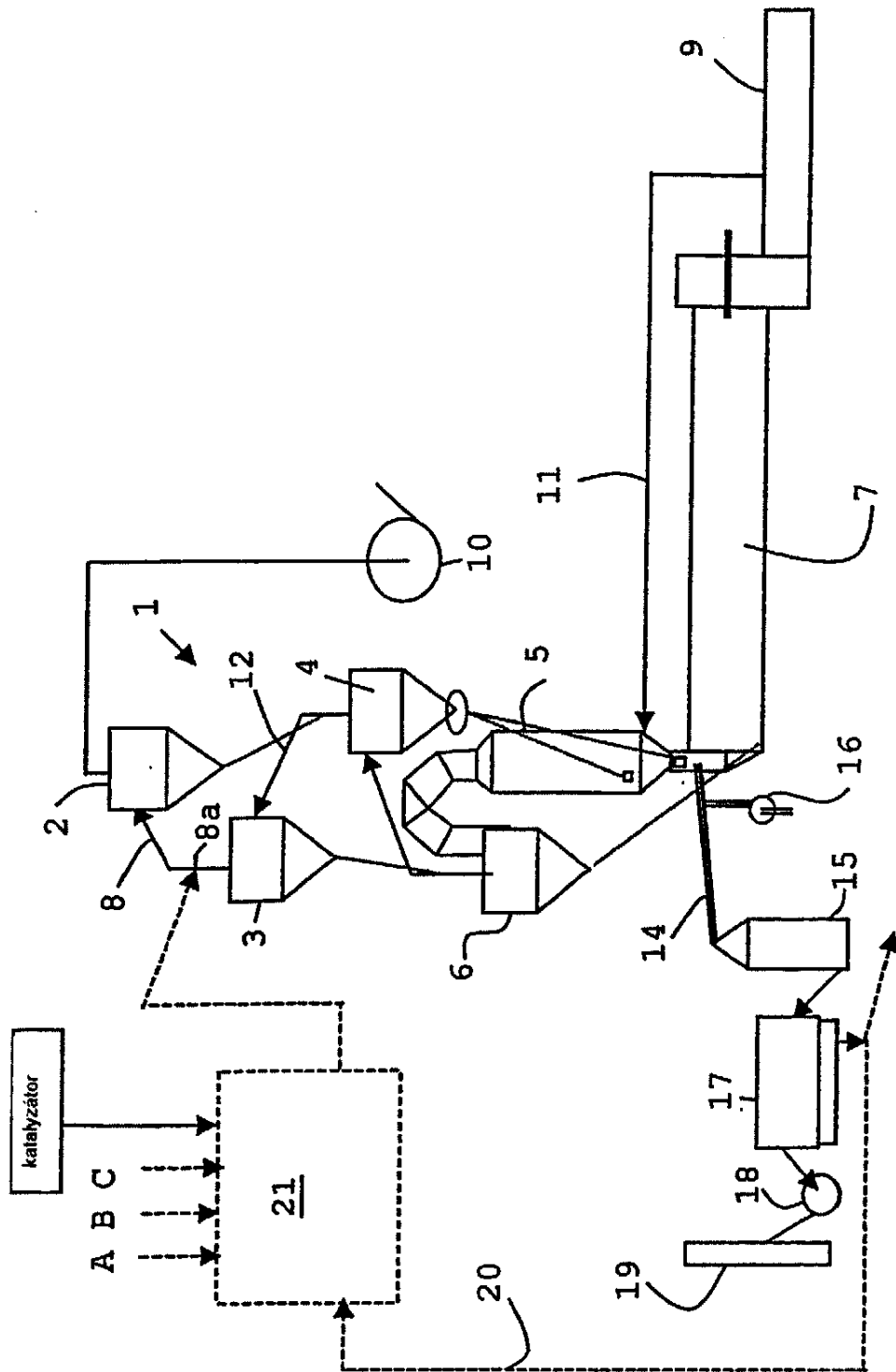
## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob snížení emise  $\text{SO}_x$  v zařízení pro výrobu cementového slínku, kdy výchozí cementová surovina se předhřívá a vypaluje v zařízení, které obsahuje předehříváč (1) a vypalovací pec (7), **vyznačující se tím**, že katalyzátor, ve formě chloridu a/nebo směsi několika sloučenin chloridu, mající vlastnost, že bude přítomen v tuhé nebo roztavené formě v zóně cyklónového předehříváče (1), kde se vytváří  $\text{SO}_2$  a takto musí být účinný a odpařen, se zavádí do  
10 cyklónového předehříváče (1) v jeho nejvyšší úrovni (2, 3), nebo v úrovni předcházející jeho nejvyšší úrovni (2, 3), katalyzátor se směřuje dolů skrz cyklónový předehříváč (1) do vypalovací pece (7), přičemž z vypalovací pece (7) se extrahuje částečné množství odčerpaného plynu obsahující katalyzátor v plynné formě, extrahovaný odčerpávaný proud plynu se ochlazuje, takže je katalyzátor přítomen v tuhé formě, tuhá látka se oddělí z ochlazeného odčerpaného proudu plynu  
15 a alespoň část oddělené tuhé látky obsahující katalyzátor se recykluje pro opětovné zavedení do cyklónového předehříváče (1).
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor se zavádí do cyklónového předehříváče (1) samostatně.
- 20 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor se směšuje s výchozími surovinami, především ve výchozím drticím zařízení (21) a zavádí se do cyklónového předehříváče (1) ve směsi s komponentami (A, B, C) výchozí suroviny.
- 25 4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oddělená tuhá látka obsahující katalyzátor a recyklovaná pro opětovné zavedení se směšuje s komponentami (A, B, C) výchozí suroviny v drticím zařízení (21).
- 30 5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se dodává čerstvý katalyzátor.
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor obsahuje jednu nebo několik sloučenin chloridu jako je  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$  a  $\text{FeCl}_3$ .
- 35 7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že katalyzátor má tavný bod při teplotě nižší než  $550^\circ\text{C}$  při tlaku 0,1 MPa.
- 40 8. Výrobní zařízení k uskutečňování způsobu podle nároku 1, obsahující cyklónový předehříváč (1) a vypalovací pec (7), **vyznačující se tím**, že dále obsahuje potrubí (8) s otvorem (8a) k zavedení katalyzátoru do cyklónového předehříváče (1) v jeho nejvyšší úrovni (2, 3), nebo v úrovni předcházející jeho nejvyšší úrovni (2, 3), stejně jako odtokový systém tvořený potrubím (14) k extrahování a částečnému odčerpání proudu plynu z vypalovací pece (7), a dále obsahuje prostředky k ochlazení extrahovaného odčerpaného proudu plynu tvořené vzduchovým vstříkovacím ústrojím (16) a přípravnou chladicí věží (15) a přiváděcí prostředky (20) k recyklaci alespoň části separované tuhé látky obsahující katalyzátor k opětovnému zavedení do cyklónového předehříváče (1).
- 45

50

1 výkres

OBR. 1



Konec dokumentu