



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **241 891 A1**

4(51) **C 04 B 7/44**
C 04 B 7/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 281 866 8 (22) 18.10.85 (44) 07.01.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Haase, Rudolf, Dipl.-Chem.; Gahrman, Norbert, Dipl.-Geol.; Myohl, Peter, Dipl.-Phys.; Wächtler, Hans-Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Heinze, Kurt; Hille, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schneider, Norbert, Dipl.-Ing.-Ök.; DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Zementklinker

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker im Gipsschwefelsäure-Prozeß für die Produktion hochwertiger Portlandzemente. Erfindungsgemäß werden die Zementklinker im

Gipsschwefelsäure-Prozeß durch Einsatz einer Rohmischung, bestehend aus

79 Ma.-% Anhydrit,

25 Ma.-% Abprodukt der trockenen Rauchgasentschwefelung,

5,5 Ma.-% BHT-Koks

erzeugt. Als Korrekturkomponente für die Rohmischung wird Quarzsand und gegebenenfalls ein Fe_2O_3 -haltiger Anfallstoff verwendet.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **241 891 A1**

4(51) **C 04 B 7/44**
C 04 B 7/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 281 866 8

(22) 18.10.85

(44) 07.01.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Haase, Rudolf, Dipl.-Chem.; Gahrman, Norbert, Dipl.-Geol.; Myohl, Peter, Dipl.-Phys.; Wächtler, Hans-Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Heinze, Kurt; Hille, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schneider, Norbert, Dipl.-Ing.-Ök.; DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Zementklinker

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker
Produktion hochwertiger

r die

Zur PS Nr. *241 891*

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.
gegebenfalls ein Fe₂O₃-haltiger

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Zementklinker im Gipsschwefelsäure-Verfahren auf der Basis von Anhydrit und BHT-Koks, **gekennzeichnet dadurch**, daß zum Klinkerbrand eine Rohmischung aus
 - 70 bis 79 Ma.-% Anhydrit,
 - 10 bis 75 Ma.-% Abprodukt der trockenen Rauchgasentschwefelung,
 - 5 bis 5,5 Ma.-% BHT-Koks,gegebenenfalls unter Zusatz von SiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -haltigen Korrekturstoffen, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Abprodukt aus
 - 13 bis 35 Ma.-% SiO_2
 - 9 bis 22 Ma.-% Al_2O_3
 - 4 bis 12 Ma.-% Fe_2O_3
 - 8 bis 32 Ma.-% SO_3zum Einsatz kommt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker für die Produktion hochwertiger Portlandzemente.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Portlandzementklinker aus natürlichen Rohstoffen, wie Anhydrit (CaSO_4), Ton, Fe_2O_3 -Träger (z.B. Kiesabbrand) und Quarzsand bzw. anderen SiO_2 -haltigen Korrekturstoffen nach dem Gipsschwefelsäure-Verfahren herzustellen. Von besonderer Bedeutung für die hydraulische Aktivität des Zementklinkers und damit für die Qualität des daraus hergestellten Portlandzementes ist der Gehalt an Alit bzw. Trikalziumsilikat (C_3S).

Zum Erreichen einer ausreichenden Festigkeitsentwicklung, z.B. für die Gewährleistung der Güteklasse 45 MPa, sind im Zementklinker C_3S -Gehalte von 55 bis 65% zu gewährleisten.

Werden noch höhere Druckfestigkeiten angestrebt, beispielsweise für die Festigkeitsklasse 55 MPa, sind C_3S -Gehalte von annähernd 65% im Zementklinker zu garantieren.

Es ist auch bekannt, daß zum Garbrand derartig anspruchsvoller Rohmischungen Mineralisatoren eingesetzt werden, wie z.B. in den DE-OS 1671 238 und 2742 373 oder in den DD-PS 197 008 und 153 816 dargestellt. Allgemein weisen diese technischen Lösungen den entscheidenden Nachteil einer komplizierten Technologie auf. Es ist weiterhin aus physiko-chemischen Untersuchungen zur Klinkerbildungskinetik bekannt, daß Mineralisatorüberdosierungen zu negativen, d.h. qualitätsmindernden Effekten führen und deshalb unter Produktionsbedingungen unter allen Umständen zu vermeiden sind. Weiterhin ist aus der DD-PS 138 060 ein Verfahren zur abproduktfreien Kopplung von Rauchgasentschwefelung und Zementherstellung nach herkömmlichen Brennverfahren auf karbonatischer Rohmehlbasis bekannt.

Aus der DD-PS 225 127 ist ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker unter Verwendung von Braunkohlenflugasche bekannt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß ein hoher C_3S -Gehalt im Klinker nicht erreicht werden kann und das Verfahren kostenaufwendig ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Portlandzementklinker zu entwickeln, das es gestattet, mit verringertem Gesamtaufwand hochwertige Klinker mit mindestens 65% C_3S (nach Bogue berechnet) herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, durch Zugabe geeigneter Substanzen zu den an sich bekannten Rohstoffen für die Produktion von Zementklinker solche zu finden, die ausgezeichnete Portlandzemente ergeben.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß für die Klinkerherstellung eine Rohmischung aus

- 70 bis 79 Ma.-% Anhydrit
- 10 bis 25 Ma.-% Abprodukt der trockenen Rauchgasentschwefelung,
- 5 bis 5,5 Ma.-% BHT-Koks

beim Gipsschwefelsäure-Prozeß zum Einsatz gelangt.

Das Abprodukt der trockenen Rauchgasentschwefelung weist dabei eine Zusammensetzung auf von:

- 13 bis 35 Ma.-% SiO_2
- 9 bis 22 Ma.-% Al_2O_3
- 4 bis 12 Ma.-% Fe_2O_3
- 8 bis 32 Ma.-% SO_3

Als Korrekturkomponenten können gegebenenfalls zur Einhaltung qualitätsseitig und/oder brenntechnisch bedingter Moduli SiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -haltige Korrekturstoffe eingesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zementklinker weisen einen hohen, nach Bogue berechneten C_3S -Gehalt von mindestens 65% auf und gewährleisten damit eine hohe Druckfestigkeit nach 28 Tagen gemäß den Zementprüfnormen der daraus produzierten Portlandzemente.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der schadlosen Beseitigung umweltbelastender Abprodukte und in der aufbereitungstechnischen Nutzung des im Abprodukt vorliegenden hohen Vermischungsgrades der Hauptoxide, wodurch sich der Aufwand zur Trocknung und Aufbereitung der Rohmehlkomponenten spürbar verringert unter reaktionskinetischer Nutzung der thermischen Vorbehandlung des Abproduktes gegenüber natürlichen Rohstoffen. Ein weiterer Vorteil ist der höhere Anfall an Portlandzementklinker bei gleich hohem SO_2 -Rohgasanfall gegenüber den bekannten Verfahren.

Ausführungsbeispiel

Zur Demonstration des erfindungsgemäßen Verfahrens werden drei Zementklinker und die daraus hergestellten Portlandzemente gegenübergestellt:

1. Herkömmliche Rohmischung aus Anhydrit, Ton, Sand und Koks, dem Stand der Technik entsprechend
2. Erfindungsgemäße Rohmischung mit einem Abprodukt (AFA 1) aus der Rauchgasentschwefelung einer großtechnischen Kesselanlage mit Rostfeuerung
3. Erfindungsgemäße Rohmischung mit einem Abprodukt (AFA 2) aus der Rauchgasentschwefelung einer Kesselanlage mit Wirbelschichtfeuerung

Die chemischen Analysen der Rohstoffe und der beiden Abprodukte aus der trockenen Rauchgasentschwefelung sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Rohstoffanalysen

Komponente	Oxidgehalt, %			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Anhydrit	—	—	—	41,2
Ton	55,6	29,5	3,0	—
Sand	96,9	2,3	0,7	0,2
AFA 1	28,5	13,8	8,2	35,8
AFA 2	19,9	13,8	9,1	27,8

Unter Vorgabe der Zielgrößen Kalkstandard $\text{KSt} = 100$ und Silikatmodul $\text{SM} = 2,4$ wurden drei Klinker gebrannt, die dann unter reproduzierbaren Laborbedingungen zu Portlandzementen vermahlen wurden. Die Zusammensetzung der drei Rohmischungen und der nach Bogue berechnete Gehalt an C_3S und C_2S , den Hauptträgern der Druckfestigkeit, sind in der Tabelle 2 gegenübergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Rohmischungen und Anteil der nach Bogue berechneten silikatischen Phasen im Zementklinker ($\text{KSt} = 100$; $\text{SM} = 2,4$)

Rohmischung	Anteile in der Rohmischung, %				Silikate, %		
	Anhydrit	Ton	Sand	AFA 1	AFA 2	C_3S	C_2S
1	79,5	11,2	3,4	—	—	63,3	10,8
2	71,5	—	5,5	18,1	—	71,0	5,5
3	71,8	—	7,0	—	16,2	71,7	5,0

Aus der Gegenüberstellung der Rohmischungen geht hervor, daß der Anhydritanteil der Mischungen um ca. 8% verringert werden kann, da die Abprodukte aus der Rauchgasentschwefelung entsprechende Mengen an SO_3 mit in das Mehrkomponentensystem einbringen und damit das entsprechende Schwefelangebot für die SO_2 -Gewinnung zur Schwefelsäureproduktion gewährleisten. Der Ton der Rohmischung 1 wurde vollständig durch die Hydraulefaktoren der Additivfilteraschen ersetzt.

Da die Aschen im allgemeinen alkaliärmer sind als die Tonkomponente, wirkt sich dieser Umstand positiv auf die Zementqualität aus. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Rohmischungen besteht in dem signifikant höheren C_3S -Gehalt der Zementklinker; während der C_3S -Gehalt um ca. 8% ansteigt, geht der C_2S -Gehalt um ca. 6% zurück. Das heißt, die hydraulisch schwächere Klinkerphase C_2S wird durch die hydraulisch aktivere Phase C_3S ersetzt. Dieser Qualitätssprung beim Zementklinker kommt deutlich in der Festigkeitsentwicklung zum Ausdruck, die Prüfwerte in Tabelle 3 verdeutlichen dies

Tabelle 3: Festigkeitsentwicklung der aus den drei Klinkern kleintechnisch hergestellten Versuchszemente

Versuchscharge	Druckfestigkeit, MPa		
	1 Tag	3 Tage	28 Tage
1	15,2	30,6	45,7
2	15,6	30,9	53,4
3	16,1	31,4	53,8