



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 036 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 7/44
C 04 B 7/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 334 676 5	(22)	20. 11. 89	(44)	18. 04. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, BfSN/L, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE
(72)	Matschiner, Hermann, Prof. Dr.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Haase, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Kain, Christoph, Dipl.-Chem.; Myohl, Peter, Dipl.-Phys.; Gahrman, Norbert, Dipl.-Geol.; Wächtler, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Ing.; Eißler, Joachim; Kluger, Karl-Heinz, Dipl.-Ing., DE
(73)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, O - 4010 Halle; VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld; VEB Rationalisierung der Zementindustrie, O - 4500 Dessau, DE
(74)	siehe (71)

(54)	Verfahren von Zementklinkern und SO ₂ -haltigen Gasen
------	--

(55) Gips-Schwefelsäure-Verfahren; Rohmehl; Anhydrit-Substitut; Rauchgasentschwefelung; Abprodukt; CaSO₃-haltig

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinkern und SO₂-haltigen Gasen im Gips-Schwefelsäure-Prozeß aus Rohmehl. Als Substitut für Anhydrit im Rohmehl werden CaSO₃-haltige Abprodukte aus dem Sprühabsorptionsverfahren der Rauchgasentschwefelung eingesetzt. Dabei kommen 5 bis 80 % Abprodukt zum Einsatz.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Zementklinker und SO_2 -haltigen Gasen für die Produktion von Portlandzement und Schwefelsäure im Gips-Schwefelsäure-Prozeß unter Verwendung von Rauchgasentschwefelungsprodukten, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Rohmehl CaSO_3 -haltige Abprodukte aus dem Sprühabsorptionsverfahren der Rauchgasentschwefelung als Substitut für Anhydrit mit 5 bis 80% zum Einsatz kommt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß CaSO_3 -haltige Abprodukte mit 35 bis 80% CaSO_3 und 5 bis 20% CaSO_4 Verwendung finden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker und SO_2 -haltigen Gasen für die Produktion von Portlandzement und Schwefelsäure im Gips-Schwefelsäure-Prozeß.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Zementklinker aus natürlichen Rohstoffen, wie Anhydrit, Ton, Fe_2O_3 -Trägern (z. B. Kiesabbrand), Quarzsand oder anderen SiO_2 -haltigen Korrekturstoffen und Reduktionskoks nach dem Gips-Schwefelsäure-Verfahren herzustellen (Z. Angewandte Chemie 38. 794–795 [1925]; 39. 169–174 [1926]; Chem. Ing. Techn. 21. 227–229 [1949]). Zahlreiche Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgasen sind bekannt geworden, bei denen Abprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung anfallen, welche sich nur teilweise wirtschaftlich verwerten lassen. Insbesondere bei Sprühabsorptionsverfahren (SAV) entstehen CaSO_3 -haltigen Abprodukte, welche nach dem gegenwärtigen Stand der Technik keine Verwendung finden und kostenaufwendig deponiert werden müssen (ZKG 11/88, S. 576–582). Das Abprodukt aus dem SAV ist im wesentlichen frei von Ascheanteilen und enthält als Hauptbestandteil CaSO_3 neben CaSO_4 . Bekannt ist auch ein Verfahren zur Verwertung der Abprodukte der trockenen Rauchgasentschwefelung zur Herstellung von Zementklinker nach dem Gips-Schwefelsäure-Verfahren gemäß DD 241891. Das dort beschriebene Abprodukt enthält neben großen Anteilen an Asche CaSO_2 und findet aufgrund des Al_2O_3 - und SiO_2 -Gehaltens der Asche als Zuschlagstoff Verwendung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Zementklinker und nutzbaren SO_2 -haltigen Gasen zu entwickeln, welches mit verringertem Gesamtaufwand im Gips-Schwefelsäure-Verfahren unter Verwendung von bisher schwer verwertbaren Abprodukten erfolgt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Natur-Anhydrit im Gips-Schwefelsäure-Prozeß als CaO - und SO_2 -Träger so durch Abprodukt zu ersetzen, daß hochwertige Zementklinker und nutzbare SO_2 -haltige Gase hergestellt werden können. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in vorhandenen Anlagen des Gips-Schwefelsäure-Prozesses eine Rohmischung zur Klinkerherstellung zum Einsatz gelangt, die CaSO_3 -haltige Abprodukte aus dem Sprühabsorptionsverfahren der Rauchgasentschwefelung in Mengen von 5 bis 80% als Substitut für Anhydrit enthält. Als CaSO_3 -haltige Abprodukte finden REA-Produkte mit 35 bis 80% CaSO_3 und 5 bis 20% CaSO_4 Verwendung. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem qualitativ hochwertige Zementklinker erhalten werden, besteht in einem verringerten Gesamtennergieaufwand für die Stufen Rohmehlherstellung und des Brennprozesses, da das SO_2 aus dem Ca-Sulfit leichter abgegeben wird als aus Anhydrit. Dadurch kann der Klinkerdurchsatz erhöht werden und das SO_2 -Defizit im Rohmehl egalisiert werden. Weiterhin erfolgt durch das Verfahren eine abproduktfreie Nutzung Calciumsulfit-haltiger Anfallstoffe, wodurch eine Deponie dieser Materialien vermieden wird.

Ausführungsbeispiel

Zur Gegenüberstellung der erfindungsgemäßen Lösung mit der bisher benutzten Rohmischung wurden Zementklinker und SO_2 -haltige Gase aus folgenden Rohmischungen hergestellt:

1. Herkömmliche Rohmischung aus Anhydrit, Braunkohlenfilterasche (BFA), Sand und Koks dem Stand der Technik entsprechend.
2. Erfindungsgemäße Rohmischung, bei der 50% des Anhydrits nach Mischung 1 durch ein überwiegend CaSO_3 enthaltendes Abprodukt ersetzt wurde.
3. Erfindungsgemäße Rohmischung, bei der das Anhydrit der Mischung 1 vollständig durch ein CaSO_3 -haltiges Abprodukt ersetzt wurde.

Die chemische Analyse der Rohstoffe und des CaSO_3 -haltigen Abproduktes sind in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1: Rohstoffanalysen

Komponente	Gehalt in % SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Sulfat SO ₃	Sulfit SO ₃
Anhydrit	–	–	–	40,4	58,8	–
Sand	95,0	1,9	0,9	0,8	–	–
BFA	41,4	14,8	9,7	16,9	–	–
Abprodukt	1,0	–	–	50,0	1,0	27,0

Unter Vorgabe der Zielgrößen Kalkstandard KSt = 100 und Silikatmodul SM = 2,4 werden aus Rohmischungen entsprechend 1. bis 3. Klinker gebrannt, die unter reproduzierbaren Laborbedingungen zu Portlandzement vermahlen wurden. Die Zusammensetzung der drei Rohmischungen sowie der nach Bogue berechnete Gehalt an Klinkerphasen sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Rohmischungen und Anteil der nach Bogue berechneten Klinkerphasen (KSt = 100, SM = 2,4)

Rohmischung	Anteile in der Rohmischung (%)				Silikate (%)	
	Anhydrit	Sand	BFA	Abprodukt	C ₃ S	C ₂ S
1	80,0	3,6	16,1	–	71,8	4,9
2	39,3	3,5	18,0	39,3	71,7	5,0
3	–	3,4	19,7	76,9	71,7	5,0

Ein Vergleich der Festigkeitsentwicklung zeigt Tabelle 3.

Die Rohmehlmischung 3 wird ohne Trocken- und Mahlprozeß durch einfaches Mischen hergestellt. Hieraus ergibt sich ein zusätzlicher energetischer Vorteil.

Tabelle 3: Festigkeitsentwicklung der aus den drei Klinkern hergestellten Zemente

Versuchscharge	Druckfestigkeit (MPa)		
	1 Tag	3 Tage	28 Tage
1	14,8	30,8	50,4
2	15,2	29,5	50,6
3	15,0	30,4	49,8

Tabelle 4: Primärenergieaufwand an Braunkohlenbrennstoff für den Klinkerbrand

	(kJ/kg Klinker)
Aus Rohmischung 1	8 800
Aus Rohmischung 2	8 000
Aus Rohmischung 3	7 200