



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 60548
UTLÄGGNINGSSKRIFT

(45)

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 04 B 7/38, C 01 F 7/22

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	793115
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.10.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	09.10.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	10.04.81
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.10.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Flowcon Oy, Valkeakoski, FI; Sperring, 02400 Kirkkonummi,
Suomi-Finland(FI)

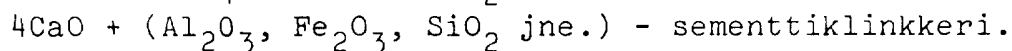
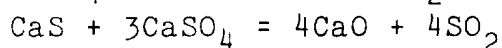
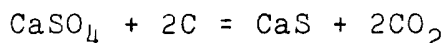
(72) Bengt Forss, Parainen, Suomi-Finland(FI)

(74) Seppo Laine

(54) Dikalsiumsilikaatin valmistusmenetelmä - Förfarande för fram-
ställning av dikalciumsilikat

Tämän keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen dikalsiumsilikaatin valmistusmenetelmä.

Nykyisin käytössä oleva nk. Müller-Kühne -menetelmä, jolla valmistetaan SO₂:a tai rikkihappoa ja sementtiä kipsistä tai anhydriitistä, tapahtuu seuraavien kaavojen mukaan:



Müller-Kühne -menetelmässä lisätään poltettavaan massaan (kipsiä + silikaatteja) pelkistäväenä aineena hiiltä tai koksia, jolloin kipsin hajottamisreaktiot helpottuvat. Hiilen lisäästä on tarkasti valvottava, jotta prosessi toimii. Liian pieni hiilenlisäys aiheuttaa kipsin sulamisen ja liian suuren lisäyksen johdosta syntyy liikaa CaS:ää, joka aiheuttaa agglomeroitumista korkeammassa lämpötilassa.

60548

Sementin poltossa tämän menetelmän mukaan energian kulutus on n. 1800 kcal/kg klinkkeriä ja enemmänkin, mikä on yli kaksinkertainen määrä verrattuna uudenaikaisiin sementinvalmistusmenetelmiin. Eräs varjopuoli on myös tarvittava korkea polttolämpötila, joka aiheuttaa suuria lämpöhäviöitä. Jos uunisyöttö sisältää alkaleja, esiintyy usein prosessihäiriöitä, ja pölyä sähkösuodattimista voidaan ainoastaan rajoitetussa määrin palauttaa uuniin.

Jo aikaisemmin on yritetty valmistaa rikkihappoa ja sementtiklinkkeriä suoraan kipsistä ja silikaateista. Kipsi hajoaa kuitenkin vasta niin korkeassa lämpötilassa, että massa sulaa ja aiheuttaa vaikeita, toistaiseksi ratkaisemattomia kemiallisia ja tekniisiä ongelmia.

On havaittu, että erilaiset Al_2O_3 - ja Fe_2O_3 -pitoiset lisäykset, ja erikoisesti kaoliinin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) lisäys, oleellisesti edesauttaa kipsin hajoamisreaktiota. Syytä tänään ei ole toistaiseksi pystytty selvittämään.

Nykyisen H_2SO_4 :n valmistusmenetelmän raaka-aineena käytetään puhdasta rikkiä, joka poltetaan sopivassa uunissa, tai sulfiidimalmeja, useimmiten pyriittiä (FeS_2), joka pasutetaan. Pääosaa maailman H_2SO_4 -tuotannosta käytetään apatiitin liuottamiseen fosforihappo- ja lannoiteteollisuudessa. Rikkihapon tehtävänä on tällöin sitoa apatiitissa (Ca_3PO_4)₂ oleva kalkki sulfaattina, jolloin fosfori saadaan liukoiseen muotoon. Tästä liuottamisreaktiosta syntyvälle kipsille ei toistaiseksi ole löydetty mielekästä käyttöä kuin pienessä määrin, vaan se on täytynyt varastoida valtavina luontoa pilaavina ja jatkuvasti kasvavina jätekasoina.

Tekniikan tason suhteen viitattakoon vielä

- GB-patenttijulkaisuun 1 203 950, jossa on kuvattu alumiinivalmistuksesta peräisin olevan punalietteen jalostusta.
- US-patenttijulkaisuun 2 426 147, jossa on kuvattu SO_2 :n ja sementin valmistamista kipsistä sekä Al_2O_3 - ja SiO_2 -pitoisista aineista, jolloin pelkistysaineena lisätään vähäinen määrä rikkiä,
- DE-patenttijulkaisuun 450 172, jossa on kuvattu alkalipitoisilla silikaateilla suoritettavaa regenerointia,
- DE-patenttijulkaisuun 676 192, jossa on kuvattu Al_2O_3 :n talteenottoa luonnollisista tai teknisistä alkalialumiinisilikaateista, sekä

- DE-patenttijulkaisuun 610 683, joka koskee keino-
tekoisen natroliitin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) hajotta-
mista mineraalilihapolla.

Esillä oleva keksintö tähtää edellä mainittujen haittapuolien poistamiseen niin, että kipsissä oleva CaO ja SO_2 voidaan käyttää kokonaisuudessa uudelleen ja valmistaa niistä käyttökelpoisia tuotteita, kalkista sementtiä, SO_2 :sta rikkihappoa ja lisätyistä silikaateista erilaisia arvokkaita kauppatuotteita.

Keksinnön mukainen menetelmä perustuu Al_2O_3 - ja rikkilisäyk-
sen edulliseen vaikutukseen kipsin hajottamisessa sekä happoon
liukenevien K-, Mg- ja Al-rikkaitten teknisten tai luonnollisten
silikaattien käyttöön osaraaka-aineena.

Keksintö perustuu edelleen mm. seuraaviin ajatuksiin:

- lähtöaineena käytetään luonnonkipsiä, anhydriittiä, jäte-
kipsiä tai vastaavaa, joka murskataan, kuivataan poltto-
kaasujen avulla sekä jauhetaan,
- silikaattimateriaalina käytetään K-, Mg- ja Al-rikasta,
osittain happoon liukenevaa ja mahdollisesti dolomiittia
sisältävää silikaattia, joka jauhatuksen jälkeen uutetaan
mineraaliliapoilla yhdessä tai useammassa vaiheessa,
- yllä mainitut raaka-aineet syötetään yhdessä mahdollisesti
rikki- ja Fe- ja/tai Al-komponenttien kanssa kiertouuniin,
jossa ne poltetaan 1150°C :n lämpötilassa. Syötön CaO/SiO_2
-suhde säädetään välille 2:1 ja 3:1, aina klinkkerin käyt-
tötarkoituksen mukaan.
- polttoaineena käytetään rikkiä tai rikkipitoisia materiaale-
ja,
- rikkidioksidipitoiset polttokaasut käytetään osaksi kipsin
kuivattamiseen, osaksi dolomiitin uuttamiseen ja hajotta-
miseen silikaattimateriaalista ja pääosiltaan rikkihapon
valmistukseen ja
- happoon liukenevan silikaattikomponentin K-, Mg- ja Al-
yhdisteitä voidaan edullisella tavalla ottaa talteen ja
niistä valmistaa arvokkaita kauppatuotteita.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle mene-
telmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty
patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Siinä tapauksessa, että raaka-aine koostuu jättekipsistä sekä happoliukoisia alkali-, maa-alkali- sekä Fe- ja Al-yhdisteitä sisältävästä silikaatista, on prosessin kannalta edullista, että nämä komponentit poistetaan sopivalla uuttomenetelmällä ennen prosessin polttovaihetta. Jos silikaattikomponentti sen lisäksi sisältää karbonaatteja, on edullista ensin poistaa nämä komponentit esim. muuttamalla ne liukoiksi bisulfiiteiksi SO_2 -pitoisten savukaasujen avulla, jolloin prosessin loppupuolen työvaiheet yksinkertaistuvat.

Jos raaka-aineet tällä tavalla "puhdistetaan" ennen polttoa, tulee kiertouunin kuormitus sekä energian kulutus pienemmäksi eikä saadusta klinkkerista tarvitse poistaa alkalialuminaatteja kuten muissa tunnetuissa menetelmissä.

Prosessikaavio selviää liitteenä olevasta piirustuksesta. Tässä tapauksessa ovat lähtöaineet kipsiä sekä rikastusjätettä, joka sisältää flogopiittia (72 %), dolomiittia (22 %) sekä liukene-mattomia silikaatteja (5 %).

Menetelmän mukaan kuivatetaan kipsi anhydriitiksi murskauksen jälkeen, jauhetaan $< 0,1$ mm:n hienouteen sekä syötetään eri käsittelyllä "puhdistetun" silikaattikomponentin ja rikin tai rikki-komponentin kanssa kiertävään polttouuniin. Samanaikaisesti voidaan lisätä Fe- ja/tai Al-komponentteja polttoprosessin tehostamista varten.

Silikaattikomponentti käsitellään seuraavalla tavalla:

Hienoksi jauhetusta rikastusjätteestä liuotetaan maa-alkali-karbonaatit kipsin kuivatuksesta tulevien polttokaasujen avulla. Pasutuksen jälkeen saadut Mg- ja Ca-oksidit voidaan erottaa toisistaan sinänsä tunnetuilla tavoilla. CaO voidaan esim. saostaa CO_2 -kaasujen avulla CaCO_3 :ksi. Loput SO_2 -pitoisista polttokaasuista käytetään H_2SO_4 :n valmistukseen jo tunnetulla tavalla.

Karbonaatti-vapaa silikaattijäännös käsitellään voimakkaalla mineraalihakolla kuten HNO_3 :lla, H_2SO_4 :lla jne. Typpihappouute sisältää alkali-, maa-alkali- sekä Fe- ja Al-komponentit nitraatteina. Kun tämä uute neutraloidaan pH-arvoon 4, saostuvat Al- ja Fe-komponentit hydroksideina, ja ne voidaan edelleen erottaa toisistaan sinänsä tunnetulla tavalla. Jäljelle jäävästä liuoksesta uutetaan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ talteen. Liuokseen jää KNO_3 :a, jota haihdutuksen jälkeen voidaan käyttää esim. lannoitteena.

Edellä mainitun mineraalihappokäsittelyn jälkeen jää liukene-matta melko puhdasta SiO_2 :a sekä liukenemattomia silikaatteja, jotka kipsin ja muiden lisäaineiden kanssa syötetään kiertouuniin.

Sintraantumisen ja kipsin hajoamisen edistämiseksi voidaan seskvioksidikomponentteja lisätä 20 % saakka koko syötön määrästä. Liian suuri lisäys vaikuttaa SO_2 :n poistoon polttoprosessista. Syötön mukana lisätyn rikkikomponentin määrän kipsin pelkistystä varten tulee olla 3,5 - 5 %.

Jos polttoaineena käytetään rikkiä tai rikkipitoista ainetta, voidaan polttokaasujen SO_2 -pitoisuutta nostaa oleellisesti ja samoin tuotetun H_2SO_4 :n määrä.

Silikaattikomponentin mineraalihappokäsittelyssä voidaan myös käyttää $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ -seosta. H_2SO_4 :n määrä on silloin suhteutettava niin, että liuosta haihdutettaessa uuton jälkeen saostuu Al-komponentti alunan $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})$ muodossa. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:n ja KNO_3 :n talteenotto tapahtuu tässäkin tapauksessa aikai-semmin selostetulla tavalla.

Patenttivaatimukset:

1. Dikalsiumsilikaatin (" C_2S ") valmistusmenetelmä, jossa lähdetään $CaSO_4$ - ja SiO_2 -pitoisesta mineraalista, jolloin SiO_2 -pitoisen mineraalin sideaineeksi valmistukselle haitalliset alkali- ja maa-alkalimetallit, kuten esim. Mg, Na ja K, liuotetaan yksitai useampivaiheisesti " C_2S "-valmistuksesta saatujen SO_2 :a sisältävien savukaasujen sekä veden kanssa muodostamalla näistä H_2SO_3 :a ja seuraavissa vaiheissa voimakkaammilla hapoilla, kuten HNO_3 :lla tai H_2SO_4 :lla, t u n n e t t u siitä, että haitallisten maa-alkalimetallien, bisulfiittien ja sulfiittien yhdisteet $Mg(HSO_3)_2$, $MgSO_3$, $Ca(HSO_3)_2$ ja $CaSO_3$ pasutetaan SO_2 :n vapauttamiseksi vähemmän liukenevista flogopiitti- ja silikaattikomponenteista suoritettun erottamisen jälkeen ja että näin saatua SO_2 :a käytetään uudelleen mainittujen maa-alkalimetallien liuotukseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pasutuksessa vapautettu SO_2 käytetään H_2SO_4 :n valmistukseen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että H_2SO_4 :n ja HNO_3 :n suhde vastaa alkuperäisessä SiO_2 -pitoisessa mineraalissa olleiden K:n ja Mg:n ja Al:n suhteita siten, että osa K-määrästä saadaan jäämään liuokseen KNO_3 :na ja muut saostetaan KAl -sulfaatteina.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että flogopiitti käsitellään HNO_3 :lla, jolloin syntyvät KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ ja $Al(NO_3)_3$ jäävät liuokseen ja SiO_2 liukene-mattomana käytetään polttoprosessissa $CaSO_4$:n kanssa " C_2S ":n valmistukseen.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av dikalciumsilikat (" C_2S ") utgående från CaSO_4 - och SiO_2 -haltiga mineral, varvid de för tillverkningen av bindemedel ur SiO_2 -haltigt mineral skadliga alkali- och jordalkalimetallerna, såsom t.ex. Mg, Na och K, löses i en eller flera faser tillsammans med rökgaser innehållande SO_2 erhållen ur " C_2S "-tillverkningen samt vatten genom att ur dessa bilda H_2SO_3 och i påföljande steg med starkare syror, såsom HNO_3 eller H_2SO_4 , k ä n n e t e c k - n a t därav, att de skadliga jordalkalimetallernas, bisulfiternas och sulfiternas föreningar $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, MgSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ och CaSO_3 rostar för frigivning av SO_2 efter frånskiljning ur i mindre grad lösliga flogopit- och silikatkomponenter och att det så erhållna SO_2 användes på nytt för lösning av nämnda jordalkalimetaller.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att den vid rostningen frigivna SO_2 användes för framställning av H_2SO_4 .

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att förhållandet mellan H_2SO_4 och HNO_3 motsvarar förhållandena mellan de i det ursprungliga SiO_2 -haltiga mineralet befintliga K och Mg och Al så, att en del av K-mängden fås att kvarstanna i lösningen i form av KNO_3 och de övriga utfälls i form av KAl-sulfater.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att flogopiten behandlas med HNO_3 , varvid de uppstående KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ och $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kvarstannar i lösningen och SiO_2 såsom olöslig användes i förbränningsprocessen tillsammans med CaSO_4 för framställning av " C_2S ".

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 203 950 (C 01 F 7/06). Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 450 172 (80 b 3/09), 676 192, 610 683 (12 m 6). USA(US) 2 426 147 (106-103).

