



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **201 581**

Int.Cl.³ 3(51) **C 04 B 7/24**
C 01 F 11/46
B 01 D 53/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 04 B / 233 949 4
(31) P 3038457.7-45

(22) 08.10.81
(32) 11.10.80

(44) 27.07.83
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) BLOSS, WOLFGANG, DR., DIPL.-ING.; DE;
(73) L. & C. STEINMUELLER GMBH; GUMMERSBACH, DE
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59880/18/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **VERWENDUNG EINES ABFALLPRODUKTES AUS DER TROCKENEN RAUCHGASENTSCHWEFELUNG FÜR DIE
HERSTELLUNG VON FLUGASCHEZEMENT**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Abfallproduktes aus der trockenen Rauchgasentschwefelung für die Herstellung von Flugaschezement. Ziel der Erfindung ist, ein Abfallprodukt, das bisher umweltbelastend deponiert werden mußte, kostengünstig als Zusatzstoff und Erstarrungsregulierer anstelle des bisher verwendeten Naturgips oder Naturanhydrit für die Herstellung von Zement zu verwenden. ErfindungsgemäÙ wird das Abfallprodukt, das in einem trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren gewonnen wird, wobei das aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstandene Rauchgas, welches auch die bei der Verbrennung entstandene Flugasche mitführt, in einem Absorber mit einer kalziumhaltigen Suspension derart behandelt, daÙ die Feststoffe den Adsorber als trockenes Endprodukt verlassen und Entstaubern zugeführt und abgefiltert werden mit einer Zusammensetzung von vorzugsweise 20–95 Gew.-% Flugasche und vorzugsweise 5–80 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise bestehend aus Kalziumsulfatdihydrat und/oder Kalziumsulfithalhydrat und/oder Kalziumsulfat und/oder Kalziumsulfithalhydrat zur Herstellung von Flugaschezement eingesetzt.

233949 4 - 1-

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949/4

59 880/18

Verwendung eines Abfallproduktes aus der trockenen Rauchgasentschwefelung für die Herstellung von Flugaschezement

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Abfallproduktes, das in einem trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren gewonnen wird für die Herstellung von Flugaschezement. Dabei wird das aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstandene Rauchgas, welches auch die gesamte oder einen Teil bei der Verbrennung entstandene Flugasche mitführt, in einem Absorber mit einer kalziumhaltigen Suspension (Absorbens) in der Weise behandelt, daß die Feststoffe den Absorber als trockenes Endprodukt verlassen und ganz oder teilweise einem oder mehreren Entstaubern zugeführt und abgefiltert werden, mit der Zusammensetzung 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 95 Gew.-% Flugasche und 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 80 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise bestehend aus Kalziumsulfatdihydrat und/oder Kalziumsulfathalbhydrat und/oder Kalziumsulfat und/oder Kalziumsulfithalbhydrat.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Zement wird Gips als Erstarrungsverzögerer zugegeben. Dieser Zusatzstoff wurde bisher in Form von Naturgips oder Naturanhydrit dem Zementklinker zugemahlen.

Zemente auf der Basis von Zementklinker und Flugasche sind bereits in einigen Staaten genormt und werden dort als hydraulische Bindemittel in der Bauindustrie eingesetzt (Flugaschezement). Dabei ist der Anteil der Flugasche im Zement je nach Norm begrenzt oder nicht begrenzt. In der Bundesrepublik Deutschland sind derartige Zemente

233949 4

- 2 -

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949

59 880/18

nicht genormt, jedoch werden zur Zeit Richtlinien mit dem Ziel einer Normung erarbeitet.

Bei der Behandlung von Rauchgasen, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen, sind im Hinblick auf die Verschärfung der Bestimmungen zur Reinhaltung der Luft Maßnahmen zu treffen, die den Schwefelgehalt derartiger Rauchgase herabsetzen. Die Entschwefelung der Rauchgase kann in bekannter Weise im Rahmen einer trockenen Rauchgasentschwefelung erfolgen. Je nach Verfahrensführung der trockenen Rauchgasentschwefelung wird ein Gemisch aus Flugasche und kalziumhaltigen Reaktionsprodukten der Entschwefelung sowie Resten des kalziumhaltigen Absorptionsmittels gewonnen, wobei der Gehalt an kalziumsulfathaltigen Reaktionsprodukten und der Gehalt an kalziumsulfithaltigen Reaktionsprodukten durch die Verfahrensführung gesteuert werden kann. Dieses Abfallprodukt kann bisher nur umweltbelastend deponiert werden.

Durch Versuche konnte der Nachweis erbracht werden, daß das Kalziumsulfithalhydrat das Kalziumsulfatdihydrat, -halhydrat, -anhydrit in seiner Funktion als Erstarrungsregulierer ersetzen kann, indem statt der Bildung von Ettringit $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 30 - 32 \text{ H}_2\text{O}$, bzw. Kalziumaluminatmonosulfathydrat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ die Bildung von Kalziumaluminatmonosulfithydrat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ erfolgt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, bei der Herstellung von Flugaschezement ein Abfallprodukt aus der Rauchgasentschwefelung

233949 4

- 3 -

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949/4

59 880/18

einzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Abfallprodukt aus der Rauchgasentschwefelung als Zusatzstoff und Erstarrungsregulierer bei der Herstellung von Flugaschezement an Stelle des bisher verwendeten Naturgipses oder Naturanhydrits zu verwenden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die Verwendung eines Abfallproduktes aus der trockenen Rauchgasentschwefelung vorgeschlagen, welches aus einem Gemisch aus Flugasche und den eigentlichen Reaktionsprodukten der trockenen Rauchgasentschwefelung besteht, und die Zusammensetzung 1 % - 99 %, vorzugsweise 20 % - 95 %, Flugasche und 1 % - 99 %, vorzugsweise 5 % - 80 % der Summe der Entschwefelungsprodukte, nämlich Kalziumsulfatdihydrat und/oder -halbhydrat und/oder -anhydrit und/oder Kalziumsulfithalbhydrat, aufweist.

Die Vorteile, die mit der Erfindung erreicht werden, bestehen darin, daß ein bei der trockenen Rauchgasentschwefelung entstehendes Abfallprodukt kostengünstig bei der Herstellung von Flugaschezement eingesetzt werden kann. Dadurch, daß die Zusammensetzung des Abfallproduktes durch die Verfahrensweise der trockenen Rauchgasentschwefelung so gesteuert werden kann, daß es sowohl den Erstarrungsverzögerer als auch den Zementzusatzstoff in der erforderlichen Menge enthält, kann der apparative Aufwand für die Flugaschezementherstellung reduziert und die Flugaschezementherstellung kostengünstiger gestaltet werden. Auch ist durch die Verwendung eines derartigen Produktes als Erstarr-

233949 4

- 4 -

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949/4

59 880/18

rungsregulierer und gleichzeitig als Zusatzstoff bei der Flugaschezementherstellung seine umweltbelastende Deponierung nicht erforderlich, wobei insbesondere hervorzuheben ist, daß umweltbelastende Salze im Abfallprodukt verbleiben. Zusätzlich reduziert sich durch die Verwendung dieses Zwangsabfallproduktes sowohl der Abbau der natürlichen Rohstofflagerstätten für Gips als auch der für kalkhaltige Rohstoffe zur Herstellung des Zementrohmes.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Ein industriell hergestellter, aus einer Produktionsanlage entnommener Portlandzementklinker (Tab. 1) wurde

- a) mit Naturgips
- b) mit dem Abfallprodukt aus einer trockenen Rauchgasentschwefelungsanlage (Tab. 2)

gemeinsam in einer Kugelmühle auf eine spezifische Oberfläche von $3.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ (nach Blaine) mit einem Naturgips-Anteil von 3 Gew.-%, als SO_3 gerechnet, in einem Portlandzement (a), bzw. mit einem Anteil von 15 Gew.-% an Abfallprodukt zu einem Flugaschezement (b) vermahlen.

In den auf diese Weise hergestellten Zementen wurde eine Untersuchung in Anlehnung an DIN 1164, Ausgabe 1978, Teil 6 und 7, durchgeführt. Das Untersuchungsergebnis bestätigt die Normerfüllung (Tab. 3).

233 949 4

- 5 -

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949/4

59 880/18

Tab. 1 - Analyse des Portland-Zementklinkers:

| <u>Bestandteil</u> | <u>Anteil in Gew.-%</u> |
|---|-------------------------|
| SiO ₂ | 21,78 |
| Al ₂ O ₃ | 5,87 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,86 |
| CaO | 67,29 |
| MgO | 1,02 |
| K ₂ O | 0,89 |
| SO ₃ | 0,65 |
| ----- | ----- |
| 3 CaO . SiO ₂ | 62 |
| 2 CaO . SiO ₂ | 16 |
| 3 CaO . Al ₂ O ₃ | 12 |
| 2 CaO(Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃) | 6 |

233949 4

- 6 -

26.2.1982

AP C 04 B / 233 949/4

59 880/18

Tab. 2 - Analyse des Abfallproduktes aus der trockenen
Rauchgasentschwefelung (keine Vollanalyse)

| <u>Bestandteil</u> | <u>Anteil in Gew.-%</u> |
|--|-------------------------|
| SiO ₂ | 40,76 |
| Fe ₂ O ₃ | 14,14 |
| Al ₂ O ₃ | 17,14 |
| CaO | 16,44 |
| MgO | 1,14 |
| Na ₂ O | 0,74 |
| K ₂ O | 0,68 |
| SO ₃ - Sulfat | 0,69 |
| SO ₂ - Sulfit | 10,04 |
| Cl ₂ | 0,064 |
| C | 0,89 |
| ----- | ----- |
| CaSO ₄ • 2H ₂ O | 1,48) |
| CaSO ₃ • 1/2 H ₂ O | 20,30) berechnet |

Tab. 3 - Zementuntersuchung nach DIN 1164:

| <u>Untersuchung</u> | <u>Ergebnis</u> | |
|--|---------------------|--------------------------------------|
| | Portland- zement | (a) Flugasche- zement (b) |
| Raumbeständigkeit | erfüllt | erfüllt |
| Dyn. Elastizitätsmodul nach 28 Tagen/N • mm ⁻² | 35.000 | 33.500 |
| Biegezugfestigkeit nach 28 Tagen /N • mm ⁻² | 7,8 | 7,4 |
| Druckfestigkeit nach 28 Tagen/N • mm ⁻² | 53 | 51 |

Erfindungsanspruch

1. Verwendung eines Abfallproduktes, das in einem trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren gewonnen wird, wobei das aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstandene Rauchgas, welches auch die gesamte oder einen Teil bei der Verbrennung entstandenen Flugasche mitführt, in einem Absorber mit einer kalziumhaltigen Suspension (Absorbens) in der Weise behandelt wird, daß die Feststoffe den Absorber als trockenes Endprodukt verlassen und ganz oder teilweise einem oder mehreren Entstaubern zugeführt und abgefiltert werden, mit der Zusammensetzung 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 95 Gew.-% Flugasche und 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 80 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise bestehend aus Kalziumsulfatdihydrat und/oder Kalziumsulfathalbhydrat und/oder Kalziumsulfat und/oder Kalziumsulfithalbhydrat, gekennzeichnet dadurch, daß es zur Herstellung von Flugaschezement eingesetzt wird.
2. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß nur das aus dem Absorber kommende Abfallprodukt eingesetzt wird.
3. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß nur das aus einem oder mehreren Entstaubern kommende Abfallprodukt eingesetzt wird.
4. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Gemisch aus dem Abfallprodukt des Absorbers und dem der Entstaubung eingesetzt wird.
5. Verwendung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch beliebig hohe Gewichtsanteile der Abfallprodukte aus dem Absorber und einem oder mehreren Entstaubern enthält.