



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185747)

Pierwszeństwo: 23.12.74 Republika Federal-
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 16.06.1980

Int. Cl.²

C04B 7/04

C01B 17/74

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Walter Binder, Josef Hutter, Heinrich Stich, Kurt
Ruckensteiner, Josef Tines

Uprawniony z patentu: Chemie Linz AG., Linz (Austria)

**Sposób wytwarzania mlewa do otrzymywania cementu i kwasu
siarkowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mlewa do otrzymywania cementu i kwasu siarkowego.

W klinkierowej metodzie produkcji kwasu siarkowego z gipsu dotychczas wytwarzano mlewo na drodze bardzo drobnego mielenia poszczególnych składników: a mianowicie koksu, siarczanu wapniowego i substancji dodatkowych, jak gliny, piasku i popiołu lotnego, w przybliżeniu do tej samej wielkości ziarna, gdyż przypuszczano, że tak duże rozdrobnienie jest konieczne, aby ułatwić powstawanie siarczku wapniowego, tworzącego się jak wiadomo częściowo w wyniku bezpośredniej reakcji węgla z siarczanem wapniowym według schematu $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} \Rightarrow \text{CaS} + 2\text{CO}_2$.

Konkretne dane na temat stopnia rozdrobnienia mlewa podano w opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec DOS nr 1671215 a mianowicie, że pozostałość na sicie DIN o wielkości otworów 0,090 mm po przesianiu rozdrobnionej mączki wynosi mniej niż 16%, np. 15 lub 13%.

Odpowiednio do tego stopień rozdrobnienia koksu jako składnika mlewa wynosi na ogół np.

< 60 μm około 55—75%
60—90 μm około 15—25%
90—200 μm około 10—20%

Przy tym zwłaszcza wyróżniono wspólne mielenie wszystkich substancji dodatkowych z gipsem, ponieważ dającą się uzyskać równocześnie, bardzo

2

jednorodną mieszaninę poczytywano za szczególnie korzystną.

W opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec DOS nr 1671215 proponowano również oddzielne mielenie substancji dodatkowych i następnie mieszanie ich z siarczanem wapniowym przede wszystkim wówczas, gdy stosowany siarczan jest już tak drobny, że dalsze jego mielenie jest zbędne.

W przeciwieństwie do dotychczasowych poglądów nieoczekiwanie stwierdzono, że produkcja kwasu siarkowego z gipsu może odbywać się szczególnie korzystnie przy użyciu koksu o większym ziaźnie. Gdy nie wystąpił oczekiwany ujemny skutek stosowanie grubszego koksu okazało się, że oprócz oszczędności w zużyciu energii na mielenie uzyskuje się także oszczędność zużycia koksu gdyż stosuje się go mniej w stosunku do ilości otrzymywanego SO_3 , ponieważ mniej koksu spala się w tak zwanej strefie podgrzewania wstępnego pieca rurowego obrotowego lub w oddzielnym podgrzewaczu wstępnym.

Sposób wytwarzania mlewa do otrzymywania cementu i kwasu siarkowego według klinkierowej metody produkcji kwasu siarkowego z gipsu, składającego się z siarczanu wapniowego, koksu i innych substancji dodatkowych, takich jak piasku, na drodze oddzielnego zmielenia materiałów wsadowych, polega według wynalazku na tym, że

sam koks miele się do stopnia zmielenia, odpowiadającego podziałowi wielkości ziarn, równemu

< 60 μm 25—40%
60—90 μm 10—15% i
> 90 μm 45—70%,

a następnie miesza z drobnomieloną mieszaniną siarczanu wapniowego i pozostałych substancji dodatkowych.

Szczególnie korzystny jest przy tym koks o stopniu zmielenia, odpowiadającym podziałowi wielkości ziarn, równemu

< 60 μm 28—32%
60—90 μm 10—13% i
> 90 μm 55—65%.

Koks można mleć w zwykłych, przeznaczonych do tego celu urządzeniach, np. w młynach kulowych.

Zmielony koks o omówionym wyżej podziale wielkości ziarna miesza się w sposób według wynalazku z oddzielnie zmieloną mieszaniną siarczanu wapniowego i substancjami dodatkowymi, przy czym korzystnie utrzymuje się stosunek C:SO₃ równy 0,65—0,70, a zwłaszcza równy 0,62—0,58 gdyż straty węgla wskutek spalania są mniejsze niż zwykle. Mielenie siarczanu wapniowego staje się zbędne oczywiście wówczas gdy posiada on już odpowiednio drobne ziarno. Dotyczy to przede wszystkim stosowanego do produkcji kwasu siarkowego gipsu odpadkowego z innych procesów, np. z produkcji kwasu fosforowego.

Z mlewa wytwarzanego sposobem według wynalazku, można otrzymać cement i kwas siarkowy każdym sposobem zwykle stosowanym w klinkierowej metodzie produkcji kwasu siarkowego z gipsu. Można je stosować zarówno w metodzie z tak zwaną redukcją atmosfery w piecu jak i w metodzie według której do środkowej części pieca doprowadza się dodatkowo powietrze. Temperatura we wnętrzu pieca wynosi przy tym zwykle 1400—1450°C.

Szczególnie duże korzyści daje zastosowanie mlewa, wytworzonego sposobem według wynalazku, w metodzie produkcji kwasu siarkowego z gipsu, w której stosuje się wstępne podgrzanie mlewa w tak zwanym fluidalnym gazowym wymienniku ciepła, przy czym wprowadzone mlewo wstępnie ogrzewa się w przeciwnym kierunku przepływu gazów odprowadzanych z pieca. Dotychczas uważano, że istnieje szczególnie duże niebezpieczeństwo nadmiernego spalania węgla właśnie w takich fluidalnych wymiennikach ciepła.

Stosując mlewo, wytwarzane sposobem według wynalazku, można prowadzić postępowanie wobec zawartości 0,6—2% objętościowego tlenu w gazowej atmosferze fluidalnego gazowego wymiennika ciepła i optymalnie wykorzystać podgrzewacz bez obawy przekroczenia zwykle występujących strat węgla. Stosując mlewo, wytworzone sposobem według wynalazku można nawet nie tylko utrzymać zwykły stosunek C:SO₃, równy 0,65—0,70, lecz nawet obniżyć. Można zatem prowadzić postępowanie utrzymując stosunek C:SO₃ równy około 0,62—0,58, a zwłaszcza równy 0,58, zbliżając się w ten sposób dość blisko do teoretycznego stosunku

C:SO₃, równego 0,50, co daje znaczne korzyści ekonomiczne.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 8,66 t naturalnego anhydrytu, 600 kg popiołu lotnego i 300 kg piasku o zwykłym stopniu zmielenia równym

< 60 μm 13%
60—90 μm 7%
> 90 μm 80%

miesza się z 410 kg koksu o stopniu zmielenia równym

< 60 μm 30%
60—90 μm 12%
> 90 μm 58%

uzyskany w młynie kulowym i ogrzewa się do temperatury 1400—1450°C w rurowym piecu obrotowym przy zawartości 1% objętościowego O₂ w atmosferze pieca. Otrzymuje się 4,99 t klinkieru cementowego. Z pieca odprowadza się 3,37 t dwutlenku siarki, który po oczyszczeniu zwykłym sposobem utlenia się katalitycznie w temperaturze 430—580°C uzyskując 401 t trójtlenku siarki, odpowiadającego 501 t kwasu siarkowego.

Stosunek C:SO₃ wynosi 0,58. Otrzymany klinkier cementowy odpowiada wymaganiom normy.

Przykład II. 7,99 t gipsu odpadkowego, otrzymanego przy wytwarzaniu kwasu fosforowego mokrą metodą, 1,13 t popiołu lotnego i 440 kg piasku miele się wspólnie do uzyskania stopnia zmielenia podanego w przykładzie I. Następnie 440 kg oddzielnie zmielonego koksu o stopniu zmielenia równym

< 60 μm 28%
60—90 μm 10% i
> 90 μm 62%

miesza się z pozostałymi składnikami i podgrzewa wstępnie do temperatury 650—750°C we fluidalnym gazowym wymienniku ciepła, zainstalowanym za rurowym piecem obrotowym, gazami piecowymi zawierającymi SO₂ i 1,2% O₂.

W strefie spiekania rurowego pieca obrotowego wytwarza się w temperaturze 1400—1450°C 5,0 t klinkieru cementowego. Otrzymuje się 3,33 t SO₂ i utlenia katalitycznie w temperaturze 430—580°C do SO₃ odpowiadającego ilości 4,96 t kwasu siarkowego. Stosunek C:SO₃ wynosi 0,58. Otrzymany klinkier cementowy odpowiada wymaganiom normy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mlewa do otrzymywania cementu i kwasu siarkowego według klinkierowej metody produkcji kwasu siarkowego z gipsu, składającego się z siarczanu wapniowego, koksu i innych substancji dodatkowych, takich jak piasek, na drodze oddzielnego zmielenia materiałów wsadowych, znamienny tym, że sam koks miele się do stopnia zmielenia, odpowiadającego podziałowi wielkości ziarn równemu

< 60 μm 25—40%
60—90 μm 8—15%
> 90 μm 45—70%

5

a następnie miesza z drobnomieloną mieszaniną siarczanu wapniowego i pozostałych substancji dodatkowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że koks miele się do stopnia zmielenia, odpowiadającego podziałowi wielkości ziarn, równemu

6

< 60 μm	28—32%
60—90 μm	10—13%
> 90 μm	55—65%.

5 3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że koks miesza się z CaSO_4 w takim stosunku, aby w gotowym mlewie utrzymywał się stosunek C: SO_3 równy 0,65—0,58.