

CH 676 555 A5



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 676 555 A5**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: **B 01 D 53/34**  
**C 04 B 18/06**  
**C 05 G 1/00**

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑳ Gesuchsnummer: 3268/87

㉒ Anmeldungsdatum: 26.08.1987

③① Priorität(en): 05.09.1986 US 904719

㉔ Patent erteilt: 15.02.1991

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1991

⑦③ Inhaber:  
Passamaquoddy Tribe, a sovereign Indian Tribe  
recognized by the Government of the United  
States of America, Princeton/ME and Perry/ME  
(US)

⑦② Erfinder:  
Morrison, Garrett Louis, Unity/ME (US)

⑦④ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren und Anlage zur Herstellung wiederverwertbarer Produkte aus Ofenstaub.**

⑤⑦ Es werden ein Verfahren und eine Anlage zum gleichzeitigen Waschen saurer Abgase und zum Entfernen von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen aus Abfallstaub von einem Zementwerk oder dergleichen angegeben, wobei wiederverwendbare Produkte erzeugt werden, die sonst verworfen würden. Im wesentlichen werden die beiden Abfallarten in Wasser vereinigt und die resultierende Lösung und der Niederschlag werden in einem Tank getrennt. Die Lösung ist sowohl zum Kühlen des ankommenden Abgases als auch als Dünger nützlich während sich der Niederschlag als Ofen-Beschickungsmaterial eignet.

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ferner betrifft die Erfindung eine Anlage zur Durchführung eines solchen Verfahrens. Insbesondere betrifft  
 5 die Erfindung die Behandlung von Ofenstäuben und Abgasen von Zementfabriken und zum Umwandeln dieser Stäube und Abgase in wiederverwendbare Produkte bei gleichzeitiger Entfernung von Schadstoffen aus diesen.

Zement- und Kalk-Öfen sind gewöhnlich mit Staubabscheidern versehen, um teilchenförmige Stoffe aus den Abgasen zu entfernen. Diese teilchenförmigen Stoffe enthalten je nach der Zusammensetzung  
 10 des Materials, mit dem der Ofen beschickt wird, Kalziumcarbonat, Kalziumoxid sowie Oxide und Carbonate anderer Metalle. Zwei in den Ofenstäuben häufig vorhandene Elemente sind Kalium und Natrium. Diese Elemente beschränken oder verhindern das erneute Beschicken des Ofens mit den Ofenstäuben, da sie die Qualität des Endproduktes beeinträchtigen und die Stäube werden daher gewöhnlich verworfen. Durch die Entstaubungsanlagen werden ausserdem nicht genügend gasförmige Verunreinigungen aus  
 15 dem Abgasstrom entfernt und man muss daher besondere Waschanlagen vorsehen, wenn diese Verunreinigungen nicht in die Atmosphäre gelangen sollen.

Alkali- und Erdalkalimaterialien in fester Form, als Suspension oder in Lösung werden seit Jahren zum Waschen (Entfernen von Oxiden des Schwefels und des Stickstoffes) von Abgasen verwendet. Es ist  
 20 beispielsweise bekannt (Mehlmann, Zement-Kalk-Gips Ausgabe B, 1985) hydrierten oder pulverisierten Kalkstein bei Temperaturen bis zu 1100°C zu verwenden oder mit hydriertem oder gelöschtem Kalziumoxid sprühzutrocknen. Es ist ferner bekannt (Ayer 1979, EPA-600/7-79-167b) Kalziumoxid zum Reinigen der Abgase einer Heizanlage zu verwenden. Zum gleichen Zwecke kann Kalkstein im Einsatzmaterial von Fliessbettöfen zugesetzt werden. Generell entstehen bei der Reaktion der in den Abgasen enthaltenen  
 25 Oxide des Kohlenstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs mit Wasser Säuren einschliesslich Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure und Kohlensäure. Das Vorhandensein und die Mengen der jeweiligen Säuren hängt von den vorhandenen Oxiden, der Verfügbarkeit von Sauerstoff und den Reaktionsbedingungen ab. Wenn diese Säuren mit Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen zur Reaktion gebracht werden, entstehen entsprechende Salze. Beispielsweise reagiert Schwefelsäure mit dem in Kalkstein enthaltenen Kalziumcarbonat unter Erzeugung von Kalziumsulfat.  
 30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Anlage anzugeben, durch die das Staubbeseitigungsproblem z.B. bei Zementwerken gelöst und gleichzeitig gasförmige und teilchenförmige Emissionen verringert werden, wobei dies kosteneffektiv und unter Umwandlung von  
 35 sonst nutzlosem Abfall in wiederverwendbare Produkte erreicht werden soll.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren angegeben, durch das ein beträchtlicher Teil des Kaliums, Natriums und Schwefels aus dem Ofenstaub entfernt wird, so dass der Staub wieder zur Beschickung des Ofens zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig wird der Ofenstaub als Reagens für die  
 40 Entfernung der Oxide des Schwefels, Stickstoffs und Kohlenstoffs aus dem Abgasstrom verwendet.

Genauer gesagt wird bei dem vorliegenden Verfahren der Staub von einem Zement- oder Kalkofen mit  
 45 Säure, die aus säurebildenden Oxiden des Schwefels, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs im Abgas erzeugt wurde, zur Reaktion gebracht, um bestimmte Bestandteile des Staubes zu lösen und die zurückbleibenden unlöslichen Feststoffe als Beschickungsmaterial wieder verwendbar zu machen; ferner wird ein Teil der Oxide des Schwefels, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs aus dem Abgasstrom ausgewaschen und für die Reaktion mit dem Ofenstaub verfügbar gemacht; weiterhin werden als Nebenprodukt  
 50 Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze erzeugt, welche aus den aus dem Abgas ausgewaschenen Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Oxiden und aus dem Ofenstaub gewonnenen Materialien bestehen; und schliesslich wird der Wärmegehalt des Abgasstroms dazu verwendet, den Wassergehalt des Prozessstroms zu verringern, der die gelösten Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze enthält.

Das erfindungsgemässe Verfahren ergibt sich aus dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1. Gemäss verschiedener Aspekte der vorliegenden Erfindung wird der Gasstrom vor seinem Einleiten  
 55 in die alkalische Lösung gekühlt und/oder entfeuchtet; die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzlösung wird für diese Kühlung und/oder Entfeuchtung verwendet; der Niederschlag wird zusammen mit den unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen dem Einsatzmaterial eines Zementwerkes zur Herstellung von Zement hinzugefügt; die Wärme des Gases wird zur Entfernung von Wasser aus der oben erwähnten Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzlösung verwendet; der gelöste Feststoffgehalt der Alkalisalzlösung wird als Dünger verwendet; und der Abgasstrom oder Staub werden vom Ofen eines Zementwerkes genommen.

Gemäss einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren geschaffen, um Staub von einem Zementofen, der Alkali- und Erdalkalimetallstoffe in fester Form enthält, in ein Produkt umzuwandeln,  
 60 das sich als Zusatz für das Material, mit dem der Ofen beschickt wird, eignet, wobei (a) der lösliche Anteil des Staubes unter Bildung einer alkalischen Lösung in Wasser gelöst wird und (b) Abgas aus dem Ofen in diese Lösung geleitet wird, wobei die Lösung und das Gas unter Bildung einer Alkali- und Erdalkalimetallsalzlösung und eines Niederschlages aus Alkali- und Erdalkalimetallsalzen mit unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen reagieren, die sich als Zusatz für das Beschickungsmaterial  
 65 des Ofens eignen. Gemäss einer weiteren Möglichkeit wird das Gas vor seiner Einleitung in die alkali-

sche Lösung gekühlt und entfeuchtet, wobei die letztere für diesen Zweck verwendet wird und Wasser aus der Alkalisalzlösung durch die Wärme aus dem Gas verdampft wird.

5 Gemäss einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren geschaffen um von einem Zementofen stammenden Staub, der Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen in fester Form enthält, in ein Produkt umzuwandeln, das sich als Zusatz für das Material, mit dem der Ofen beschickt wird, eignet und gleichzeitig den Abgasstrom aus dem Ofen zu reinigen bzw. zu waschen und Alkali- sowie Erdalkalimetallsalze zu erzeugen, die sich als Dünger eignen, wobei (a) der Staub in Wasser unter Bildung einer alkalischen Lösung gelöst wird und (b) Abgas aus dem Ofen in diese Lösung geleitet wird, wobei die Lösung und das Gas reagieren, das Gas gereinigt wird und gleichzeitig eine Alkali- und Erdalkalimetallsalzlösung sowie ein Niederschlag von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen mit unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen entstehen, der sich als Zusatz zum Beschickungsmaterial des Ofens eignet und schliesslich Wasser aus der Alkali- und Erdalkalimetallsalzlösung verdampft wird, um eine konzentrierte Lösung oder einen Niederschlag für die Verwendung als Dünger zu erzeugen.

10 Durch die Erfindung wird ausserdem eine Anlage geschaffen, deren erfindungsgemässe Ausbildung sich aus dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 17 ergibt.

Die Anlage kann ferner einen Wärmetauscher, eine Einrichtung, durch die das Gas vor seiner Einleitung in den Behandlungstank durch den Wärmetauscher geleitet wird, und eine Einrichtung, durch die die aus dem Ausfällungs- oder Absetztank ausgetragene Flüssigkeit durch den Wärmetauscher geleitet wird, enthalten, um den ankommenden Gasstrom zu kühlen und die Flüssigkeit gleichzeitig zu erwärmen um Wasser aus ihr zu entfernen.

20 Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung, in der bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert werden. Es zeigen:

25 Figur 1 eine schematische Darstellung einer bevorzugten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens und

Figur 2 eine graphische Darstellung, aus der die Effektivität der Entfernung von Kalium und Schwefeloxiden aus Ofenstaub während der Reaktion mit Abgasoxiden gemäss der vorliegenden Erfindung ersichtlich ist.

30 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage, bei denen Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen als Feststoffe, Ofenstaub, Wasser und Abgas zuerst vereinigt und zur Reaktion gebracht werden und die resultierenden Komponenten dann getrennt werden.

35 Kurz gesagt werden saures Gas und alkalische Feststoffe in einem Behandlungstank mit Wasser gemischt und unter Bildung einer Suspension und Lösung zur Reaktion gebracht. Die ausgefallenen und ungelösten Feststoffe werden in einem Absetztank von der wässrigen Lösung und den gelösten Feststoffen der Suspension getrennt. Es ist ferner eine Wärmeaustauscher-Kristallisations-Einheit vorgesehen, in der die Wärme, einschliesslich der latenten Wärme in Abgasstrom dazu verwendet wird, Wasser aus der Salzlösung der Suspension zu verdampfen und den Abgasstrom für den obigen Prozess zu kühlen. Wärme für die Verdampfung des Wassers aus der Lösung der gelösten Salze wird ausserdem auch aus dem heissen Abfallstaub gewonnen, der Hydrierungsreaktion zwischen dem Staub und dem Wasser und der durch die Kompression des Abgases erhaltenen Energie.

40 Der in Figur 1 dargestellten Anlage wird von einem nicht dargestellten Mischtank zur Mischung von Staub und Wasser bei 8 eine Suspension aus Alkali- und Erdalkalimetallsalz-Feststoffen und Wasser zugeführt. Die Suspension wird durch eine Pumpe P und eine Rohrleitung 10 in einen Behandlungstank 12 gepumpt, dem zusätzliches Wasser von einer nicht dargestellten Quelle über einen Einlass 14 zugeführt wird, um eine verdünnte Suspension 16 zu erzeugen. Abgas von einem nicht dargestellten Zementofen oder einer Dampferzeugeranlage wird über einen Einlass 18 einem Wärmetauscher 22 zugeführt, aus dem das Gas gekühlt austritt. Flüssigkeit, die aus dem Abgasstrom im Wärmetauscher 22 kondensiert, wird gesammelt und dem Behandlungstank 12 über eine Rohrleitung 44 zugeführt. Das aus dem Wärmetauscher 22 durch eine Rohrleitung 23 austretende Abgas wird durch einen Kompressor 20 und eine Rohrleitung 24 in Verteilerröhren 16 gefördert, die sich am Boden des Behandlungstanks 12 befinden. Um ein Absetzen der Feststoffe am Boden des Behandlungstanks 12 zu verhindern, kann die Suspension gerührt oder durch eine geeignete Vorrichtung umgewälzt werden, z.B. durch eine Umwälzpumpe 27.

55 Das Abgas perlt durch die Suspension 16 aus den alkalischen Feststoffen und Wasser und tritt dann oben aus dem Tank als gewaschenes Abgas 28 aus. Die Suspension 16, eine Mischung aus behandelten Feststoffen, Wasser und gelösten Stoffen, wird von einer Pumpe 32 durch eine Rohrleitung 30 in einen Absetztank 34 gepumpt, wo sich die Feststoffe absetzen und durch eine Pumpe 38 ausgetragen werden während das mit gelösten Salzen beladene Wasser 37 in den Wärmetauscher 22 gepumpt wird, um das zugeführte Abgas zu kühlen. Aus der Salzlösung 37 wird Wasser verdampft und der entstehende Dampf entweicht durch eine Röhre 40 zur Atmosphäre oder er wird zur Wiedergewinnung der latenten Wärme kondensiert. Die Salze aus der Salzlösung 37 werden konzentriert und/oder ausgefällt und durch eine Rohrleitung 42 aus dem Wärmetauscher ausgetragen. Die kationischen Bestandteile der gewonnenen Salze sind in erster Linie Kalzium, Kalium, Magnesium und Natrium. Die anionischen Bestandteile der Salze sind in erster Linie Sulfat, Carbonat und Nitrat. Die jeweilige Zusammensetzung der Salze

hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung des zu behandelnden Ofenstaubes und von der Zusammensetzung des Abgases ab.

Der Wärmetauscher 22 ist eine zwei Zwecken dienende Wärmetauscher-Kristallisations-Einheit bekannten Typs, die Wärme aus dem Abgasstrom gewinnt und diese Wärme einschliesslich der bei der Kondensation der Feuchtigkeit des Abgases freierwerdenden latenten Wärme zum Verdampfen von Wasser nutzbar macht.

Die ganze Anlage kann aus bekannten Komponenten mittels üblicher Verfahren gebaut werden. Beispielsweise kann der Behandlungstank ein Volumen von etwa 3,8 Millionen Litern haben und mit einer Gasverteilungseinrichtung sowie einer Rührvorrichtung versehen sein; der Absetztank kann ein Volumen von etwa 380 000 Litern haben. Beide Tanks können aus nichtrostendem Stahl oder unter Verwendung anderer geeigneter Materialien, wie Gummi, die stark alkalischen oder sauren Lösungen standzuhalten vermögen, hergestellt werden.

Das Grundprinzip, auf dem das vorliegende Verfahren und die vorliegende Anlage basieren, ist die Rekombination und Reaktion zweier während des Brennens erzeugter Abgasströme, um eine gegenseitige Neutralisierung der Abgasströme zu bewirken, ein wiederverwertbares und wertvolles Nebenprodukt zu erzeugen und minderwertige Wärmeenergie nutzbar zu machen. Die beiden Abfallströme sind die gasförmigen Oxide, welche in Wasser saure Lösungen bilden, und die teilchenförmigen Abfallprodukte von Zementöfen, welche in Wasser basische Lösungen ergeben.

Nach einer teilweisen Auflösung in Wasser reagieren die beiden Arten von Abfall und neutralisieren sich gegenseitig. Im Falle von Zementofenstaub, der zuviel Kalium und/oder Natrium und Sulfat enthält, wird bei dem vorliegenden Verfahren ein wesentlicher Teil der verbleibenden ungelösten Feststoffe, die Kalzium- und Magnesiumsalze enthalten, aufgelöst. Die resultierenden Feststoffe sind daher für eine Verwendung als Ausgangsoder Beschickungsmaterial geeignet. Das Kaliumsulfat und andere Salze, die aus der Wärmetauscher-Kristallisations-Einheit ausgetragen werden, eignen sich als Dünger oder als Material für die Gewinnung von Chemikalien. Gleichzeitig wird das durch die Suspension im Behandlungstank geleitete Abgas von einem beträchtlichen Teil der Oxide des Schwefels und des Stickstoffs befreit, wobei Sulfate und Nitrate gebildet werden.

#### BEISPIEL

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel des vorliegenden Verfahrens in Anwendung auf ein Nassverfahren-Zementwerk mittlerer Grösse beschrieben.

Von der Balgenkammer des Brennofens wurde mittels des Kompressors 20 Abgas durch die Rohrleitung 18 mit einem Durchsatz von 5660 m<sup>3</sup> durch den Wärmetauscher 22 gefördert. Die Zusammensetzung des Abgases schwankt etwas, es enthält jedoch ungefähr 29% Wasser, 25% Kohlendioxid, 36% Stickstoff, 10% Sauerstoff und 400 bis 600 ppm Stickoxide sowie 200 ppm Schwefeldioxid. Im Wärmetauscher 22 wird das Abgas gekühlt und Wasser aus dem Abgas kondensiert, wodurch der Volumendurchsatz um etwa 35 bis 40% abnimmt. Das Abgas wird dann durch die Rohrleitungen 23 und 24 in die Verteilerröhren 26 gefördert und dann mit der Suspension 16 reagieren gelassen, wobei der Hauptteil der Oxide des Schwefels und des Stickstoffes entfernt werden. Bei Versuchen im Laboratoriumsmaassstab wurden 99% des SO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom entfernt.

In den Behandlungstank 12 wurde Ofenstaub mit einer Rate von 8 bis 12 Tonnen Trockengewicht pro Stunde eingeführt. Es wurde soviel Wasser zugesetzt, dass sich eine verdünnte Suspension mit bis zu 95% Wassergehalt ergab. Der Wassergehalt der Suspension wird durch die Anfangskonzentration des Kaliums und Natriums im Abfallstaub bestimmt und von der gewünschten Konzentration in dem Material, das zur Beschickungsanlage des Ofens zurückgeführt werden soll. Nach der Reaktion mit dem Abgas wird die Suspension des behandelten Staubes mit einem Durchsatz von ungefähr 760 l/min in den Absetztank 34 gepumpt. In diesem Tank setzen sich die Feststoffe unter Bildung einer Suspension aus ungefähr 35% Wasser und 65% Feststoffen unter einer Lösung aus Wasser und löslichen Salzen, die während der Behandlung gelöst wurden, ab. Die Feststoffsuspension wird durch die Pumpe 38 aus dem Tank 34 ausgetragen und mit dem Rohmaterial für das Zementwerk mit einer Rate von etwa 7,8 Tonnen Feststoffen pro Stunde vereinigt. Die wässrige Lösung 37 wird durch den oberen Auslass des Absetztanks 34 mit einem Durchsatz von etwa 760 l/min durch den Wärmetauscher 22 gepumpt, um das Abgas zu kühlen und Wasser unter Erzeugung der Salz-Nebenprodukte zu verdampfen. Die als Nebenprodukt anfallenden Salze werden durch die Rohrleitung 42 ausgetragen und entstehen in einer Menge von etwa 8 bis 12 Tonnen pro Tag. Die als Nebenprodukt anfallenden Salze enthalten Kaliumsulfat, Kalziumcarbonat und andere Salze mit kationischen Anteilen einschliesslich Kalium, Kalzium, Magnesium und Natrium sowie anionischen Anteilen einschliesslich Carbonat, Sulfat und Nitrat. Ein Teil des Nitrats oxidiert Sulfid zu Sulfat.

In Figur 2 sind die Ergebnisse zweier Experimente (KD-18 und KD-20) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen aus dem Staub einen behandelten Staub ergibt, der als Ofen-Rohmaterial annehmbar ist. Der Prozentsatz an Kaliumsalzen wird nämlich von 3% auf weniger als 1,5% herabgesetzt und der Prozentsatz an Sulfat sinkt von etwa 6% auf 3% und darunter. Man beachte, dass bei den in Figur 2 dargestellten Beispielen anfänglich eine volle Charge Staub in den Behandlungstank eingebracht und dann mit der Einleitung von Gas begonnen wurde. Hierauf ist der an-

## CH 676 555 A5

fängliche Abfall der Werte im Verlauf der Proben A-M zurückzuführen, die an aufeinanderfolgenden Tagen entnommen wurden, während deren das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wurde. Die Verringerung der Konzentration des Kaliums, Natriums und Sulfats im Staub vom ursprünglichen unbehandel-

5 Der Einfluss des Zusatzes von behandeltem Staub zum Rohmaterial ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in der der prozentuale Anteil der verschiedenen Oxide im normalen Ofenrohmaterial für zwei Typen I und II von Zementproduktion ersichtlich ist. Die Werte, die in den mit «100 TPD Staubzusatz zum Rohmaterial» und «200 TPD Staubzusatz zum Rohmaterial» überschriebenen Spalten enthalten sind, zeigen dramatisch wie gering der Einfluss eines Zusatzes von 100 Tonnen pro Tag bzw. 200 Tonnen pro Tag  
10 behandelten Staubes zum normalen Rohmaterial auf die Zusammensetzung des Rohmaterials ist.

Tabelle

Einfluss des behandelten Staubes auf die Zusammensetzung des Ofen-Rohmaterials				
	Typ I	Normales Rohmaterial	100 TPD Staubzusatz zum Rohmaterial	200 TPD Staubzusatz zum Rohmaterial
15	SiO <sub>2</sub>	12.99	12.99	12.99
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.57	3.59	3.61
20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.45	1.53	1.61
	CaO	43.49	42.62	43.75
	MgO	2.83	2.81	2.78
	SO <sub>3</sub> *	0.18	0.23	0.28
25	K <sub>2</sub> O	0.93	0.94	0.96
	Verlust	35.83	35.45	35.07
	Si-Verhältnis	2.58	2.54	2.49
	Al/Fe	2.46	2.35	3.24
30	Typ II			
	SiO <sub>2</sub>	13.24	13.23	13.22
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.33	3.35	3.38
35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.77	2.03	2.09
	CaO	43.09	43.23	43.38
	MgO	2.66	2.64	2.62
	SO <sub>3</sub> *	0.19	0.24	0.29
40	K <sub>2</sub> O	0.68	0.70	0.72
	Verlust	35.20	34.85	34.49
	Si-Verhältnis	2.49	2.46	2.42
	Al/Fe	1.69	1.65	1.62
45	* Sulfat als SO <sub>3</sub>			

Die obigen Resultate zeigen, dass der Hauptunterschied in der Ofenstaubzusammensetzung in der Entfernung von SO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>O besteht und dass der nicht entfernte Rest an K<sub>2</sub>O und SO<sub>3</sub> die Zusammen-  
50 setzung des dem Ofen zugeführten Rohmaterials nicht wesentlich ändert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen säurebildender Oxide des Schwefels, Stickstoffs und Kohlenstoffs aus  
55 einem heissen Abgasstrom eines Zementofens oder einer Dampfkraftanlage und gleichzeitigen Verwenden von aus diesen Oxiden gewonnenen Säuren zur Herstellung wiederverwendbarer Produkte aus dem Zementofenstaub, der als Feststoffe vorliegende Carbonate und Oxide von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie unlösliche Silikate, Aluminate und Eisenverbindungen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass  
60 (a) der Staub mit Wasser unter Bildung einer Suspension gemischt wird, welche die ungelösten Feststoffe und eine Lösung der im Staub enthaltenen löslichen Verbindungen enthält, und (b) der Gasstrom mit dieser Suspension zur Reaktion gebracht wird, wobei die im Gasstrom enthaltenen säurebildenden Oxide unter Bildung von Säuren mit dem Wasser reagieren, die Säuren mit den Carbonaten und Oxiden der Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren und dabei eine Lösung von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen, welche hauptsächlich die kationischen Anteile Kalzium, Kalium, Magnesium und Natrium sowie die anionischen  
65 Anteile Carbonat, Sulfat und Nitrat enthalten, sowie einen Niederschlag von Alkali- und Erdalkalimetall-

salzen mit unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen entstehen, und das Gas des Gasstromes, nachdem es mit der Suspension in Kontakt gebracht worden ist, als gewaschenes Abgas austritt.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom durch die Suspension hindurch geleitet wird, um mit dieser zu reagieren.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in Bewegung gehalten wird, um ein Absetzen der Feststoffe während der Reaktion zu verhindern.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bewegen der Suspension durch Rühren durchgeführt wird.

10 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bewegen der Suspension durch Rezirkulation durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung der Alkali- und Erdalkalimetallsalze vom Niederschlag und den unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen abgetrennt wird.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen durch Absetzenlassen des Niederschlages, der unlöslichen Silikate, Aluminate und Eisenverbindungen aus der Lösung durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung der Alkali- und Erdalkalimetallsalze sowie der Niederschlag mit den unlöslichen Anteilen in einen Absetztank übergeführt werden, in dem die Salzlösung vom Niederschlag und den unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen durch Absetzen der letzteren abgetrennt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Kontaktnahme mit der Suspension der Abgasstrom gekühlt und ihm Feuchtigkeit entzogen wird.

25 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die getrennte Lösung zum Kühlen und Entfeuchten des Abgasstromes verwendet wird, bevor dieser mit der Suspension in Kontakt gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Wärme der gasförmigen Anteile des Abgasstroms zum Verdampfen von Wasser aus der abgetrennten Lösung der Alkali- und Erdalkalimetallsalze verwendet wird, um einen als Dünger verwendbaren Niederschlag zu erhalten.

30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärme jeweils zum Teil aus dem heißen Abgas, aus der latenten Wärme der Feuchtigkeit im Abgas, der Hydrierungsreaktion des Staubes mit dem Wasser und aus einer Verdichtung des Gases vor seinem Hindurchleiten durch die Suspension gewonnen wird.

35 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennte Lösung und der Abgasstrom durch einen Wärmetauscher geleitet werden, wobei die Lösung dem Abgasstrom Wärme entnimmt, bevor der Abgasstrom mit der Suspension in Kontakt gebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennte Lösung und der Abgasstrom durch einen Wärmetauscher geleitet werden, wobei durch die Wärme der gasförmigen Anteile des Abgasstroms Wasser aus der abgetrennten Lösung verdampft wird.

40 15. Verwendung des nach dem Verfahren nach Anspruch 6 erhaltenen Niederschlages, zusammen mit unlöslichen Silikaten, Aluminaten und Eisenverbindungen als Zusatz zum Rohmaterial eines Zementwerkes zur Herstellung von Zement.

16. Verwendung des nach dem Verfahren nach Anspruch 11 erhaltenen Niederschlages als Dünger.

45 17. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Wärmetauscher-Kristallisations-Einrichtung, einen Behandlungstank, in dem gasförmige und flüssige Anteile miteinander in Kontakt kommen, einen Absetztank und Verbindungsmittel, die die Einrichtung und die beiden Tanks miteinander verbinden, wobei die Verbindungsmittel Leitungen umfassen zum Leiten des Abgases durch die Wärmetauscher-Kristallisations-Einrichtung hindurch in den Behandlungstank hinein und zum Entlüften nach der Behandlung, eine Pumpe zum Fördern des Gases, Einföhrmittel zum Einföhren eines Wasser und Zementstaub aufweisenden Gemisches in den Behandlungstank zum Reagieren mit dem Gas, Wegföhrmittel zum Ableiten der im Behandlungstank miteinander reagierten flüssigen und festen Anteile vom Behandlungstank zum Absetztank, in dem diese Anteile getrennt werden in:

a) Feststoffe, die als Rohmaterial für den Ofen verwendet werden und

55 b) eine Flüssigkeit, die gelöste Salze aus Kaliumsulfat und Natriumsulfat enthält, Leitungen zum Leiten der letztgenannten Flüssigkeit zur Wärmetauscher-Kristallisations-Einrichtung, die zum Kühlen des Abgases beim Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Verdampfungspunkt dient, wobei die in der Flüssigkeit enthaltenen Salze für die nachfolgende Rückgewinnung auskristallisieren.

18. Anlage nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch eine Sammeleinrichtung zum Sammeln von Wasser, das in der Wärmetauscher-Kristallisations-Einrichtung aus dem Abgas auskondensiert ist, zum Eintrag in das aus Wasser und Zementstaub bestehende, im Behandlungstank befindliche Gemisch.

60 19. Anlage nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch Organe zum Bewegen des aus Wasser und Zementstaub bestehenden, im Behandlungstank befindlichen Gemisches.

20. Anlage nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Bewegungsorgane eine Pumpe und Leitungen umfassen, wobei die Pumpe in Verbindung mit dem Behandlungstank steht, zum Rezierkulieren des Gemisches, vom Behandlungstank nach aussen und wieder in diesen hinein.

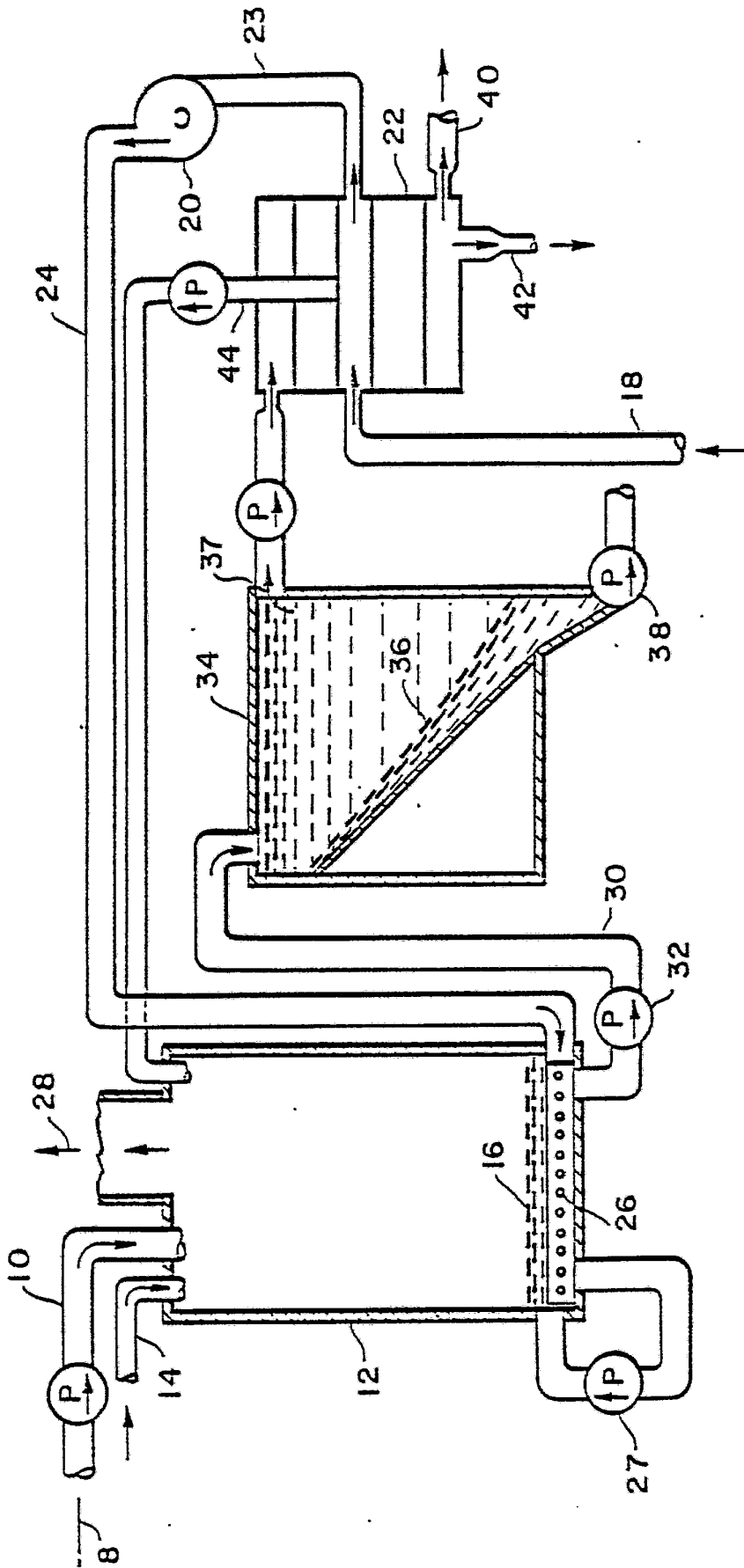


FIG. 1

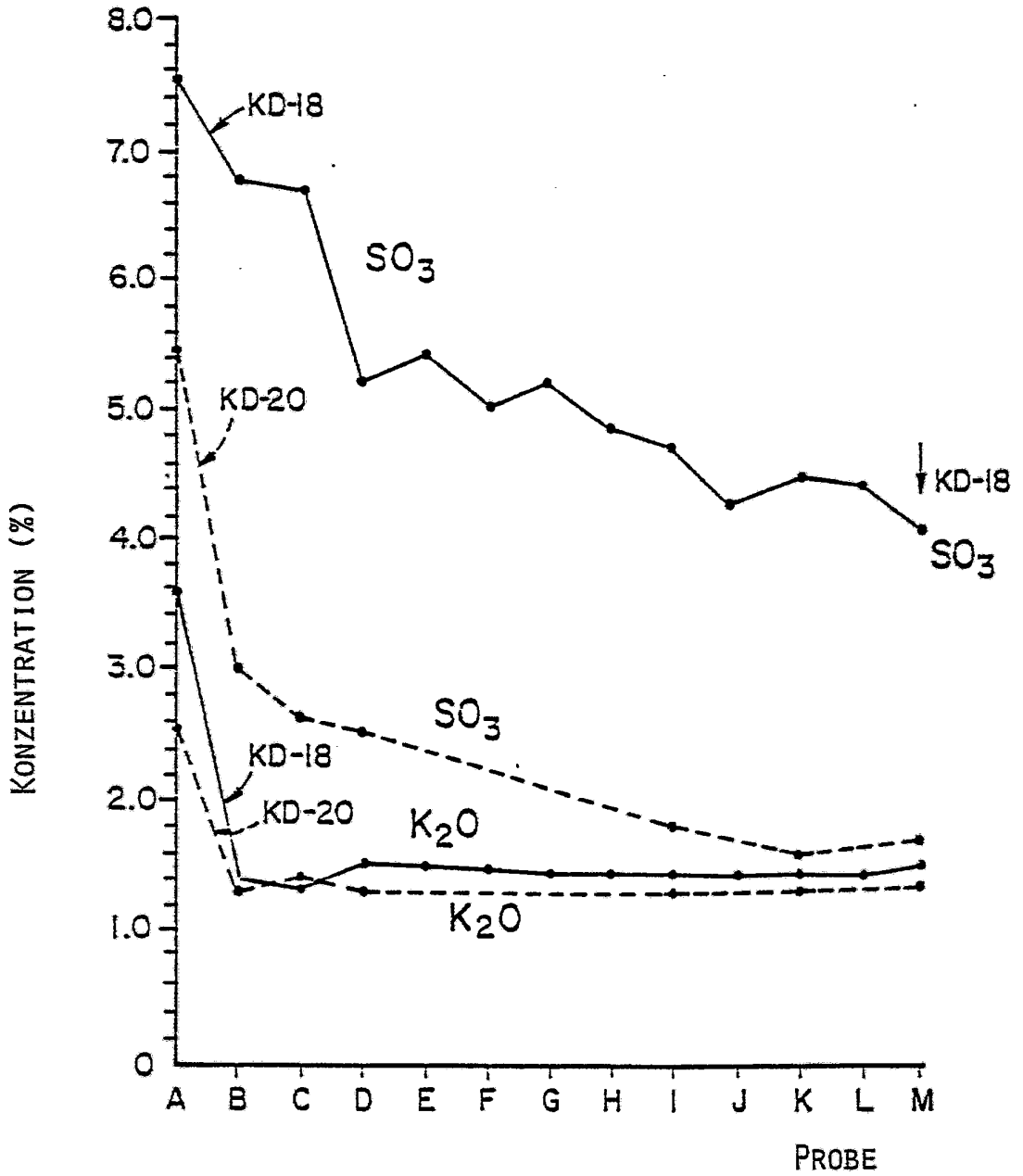


FIG. 2