

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

601.617/50

Nr 32139

Kl. 12 i, 21

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n/M.

Sposób wytwarzania dwutlenku siarki i cementu portlandzkiego z siarczanu wapnia i zwykłych dodatków, zawierających glinokrzemian

Zgłoszono 6 lipca 1939
Udzielono 24 sierpnia 1943
Pierwszeństwo: 6 lipca 1938 (Niemcy)

Proponowano już cały szereg sposobów rozkładania mieszanin gliny z gipsem w celu otrzymywania kwasu siarkowego i cementu lub klinkieru, z którego daje się wyługowywać tlenek glinowy. Próbowano np. dokonywać rozkładu takich mieszanin sposobem czysto cieplnym, który jednak ma tę wadę, że dla rozłożenia siarczanu wapnia należy stosować bardzo wysoką temperaturę, co z jednej strony powoduje bardzo znaczne zużycie paliwa, a z drugiej strony powoduje za silne spiekanie i stapianie się klinkieru, ponieważ temperatury, niezbędne do przeprowadzenia rozkładu cieplnego, leżą powyżej normalnych temperatur wypalania cementu. Inne sposoby polegają na redukcji mieszanin za

pomocą węgla. Zalecano przeprowadzać redukcję z zastosowaniem nadmiaru węgla ($SO_4 : C = 1 : 1,2$) w obecności wdmuchiwanej pary wodnej. Jednakże przy tym, obok dwutlenku siarki, powstają również inne związki siarki. To samo dzieje się, gdy zgodnie z innym sposobem przeprowadza się redukcję z nadmiarem środka redukcyjnego, po czym wypala się produkt w atmosferze utleniającej w dołączonej następnie strefie. Obok dwutlenku siarki powstają jednak przy tym głównie pary siarki, tak że i ten sposób nie nadaje się do wytwarzania kwasu siarkowego. Wreszcie proponowano również utrzymywać stosunek $SO_4 : C$ większy od 1 i całą atmosferę gazową uczynić utleniającą. Ilość węgla

utrzymuje się więc poniżej górnej granicy, a dzięki utleniającej atmosferze gazowej spala się jeszcze pewna część węgla. W ten sposób zapewnia się tworzenie jedynie dwutlenku siarki i uwalnianie produktu końcowego od siarczku wapnia, jednakże przy tym sposobie pracy pozostaje zawsze pewna ilość nierozłożonego siarczanu wapnia, który rozkłada się dopiero przy zastosowaniu bardzo wysokich temperatur. Można więc tu zastosować tylko mieszaniny, które spiekają się w temperaturach wysokich.

Wynalazek niniejszy usuwa wymienione wady, a przy tym oszczędza się na węglu do ogrzewania, otrzymuje się gazy o większej zawartości dwutlenku siarki oraz oszczędza się piece. Ponadto sposób niniejszy jest niezależny od temperatury spiekania, tak że można przerabiać również mieszaniny spiekające się w temperaturach niższych.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym redukcję siarczanu wapnia ze zwykłymi dodatkami zawierającymi glinokrzemian przeprowadza się w piecu ogrzewanym od wewnątrz, bez spiekania, w dwóch zabiegach w ten sposób, że redukcję główną wykonuje się z niedomiarem środka redukcyjnego, a redukcję końcową — wyłącznie gazowymi środkami redukcyjnymi. Jako glinokrzemiany wchodzi w grę: glina, łupki gliniaste, popiół węglowy lub podobne, a jako dalsze dodatki — materiały o znacznej zawartości krzemionki lub glinki, jak np. piasek lub bauksyt, to znaczy, że skład mieszaniny dobiera się znanym sposobem, zależnie od pożądanych właściwości klinkieru. Konieczne spiekanie przeprowadza się dopiero po zupełnym ukończeniu redukcji. W przypadku cementów o znacznej zawartości żelaza zaleca się pracę w atmosferze utleniającej.

Piec jest podzielony na kilka stref, z których pierwsza służy do wstępnego ogrzewania materiału do około 700°C, przy czym

stosuje się gazy utleniające. W strefie drugiej, w której odbywa się redukcja główna, przeprowadza się ją w znany sposób z niedomiarem stosowanego środka redukcyjnego, korzystnie węgla, przy czym następuje częściowa redukcja na siarczek wapnia, który jednak reaguje z siarczanem wapnia dając tlenek wapnia i dwutlenek siarki. Temperaturę w tej strefie podwyższa się do 1000 lub do 1100°C. W przypadku stosowania redukcji za pomocą węgla utrzymuje się obojętną atmosferę gazową. Siarczan wapnia, będący jeszcze w nadmiarze, redukuje się ostatecznie w dalszej strefie pieca gazowym środkiem redukcyjnym, który albo jest wdmuchiwany do tej strefy, albo — prościej, np. w przypadku opalania pyłem węglowym — wytwarza się przez zastosowanie niedomiaru powietrza. Redukcja w tej strefie przebiega w temperaturach, leżących nieco poniżej temperatury spiekania się mieszaniny. Następnie materiał przechodzi przez strefę spiekania i wychodzi z pieca wolny od siarki.

Wynalazek niniejszy polega więc na zastosowaniu dodatkowej redukcyjnej strefy gazowej w celu rozłożenia reszty siarczanu wapnia w temperaturach znacznie niższych, niż to jest możliwe w przypadku rozkładania cieplnego. Siarczan wapnia rozpada się przy tym bezpośrednio według równania następującego:



Nie zachodzi tu więc w ogóle tworzenie się siarczku. Należy przy tym zastosować atmosferę słabo redukującą (2—3%-owy gaz redukujący), aby uniknąć dalszej redukcji dwutlenku siarki. Jeżeli pojawi się mimo tego nieco par siarki, to zostaje ona w strefie utleniającej (ogrzewania wstępnego) również przeprowadzona w dwutlenek siarki.

Szczególna zaleta sposobu według wynalazku niniejszego polega na tym, że nie

wymaga on dokładnego dozowania ilości węgla, jak to jest wskazane przy innych sposobach. Nie wypala się przy tym nie dających się skontrolować ilości węgla, co zachodziło w wyższych temperaturach, przy stosowaniu w znanych sposobach atmosfery utleniającej, a co wywoływało ciągłe przestawianie toku pracy i stwarzało w wyniku niebezpieczeństwo przebiecia się siarki oraz wytwarzania się na ścianach pieca osadu w kształcie wieńca, przez co przekrój pieca zostawał zmniejszony, przy czym powstawały i inne niebezpieczeństwa. Aby mógł powstawać tylko dwutlenek siarki, stosunek $SO_4 : C$ powinien być większy niż 1 i wynosić najkorzystniej 1 : 0,5 — 0,6. Sposób według wynalazku niniejszego można stosować do wszystkich mieszanin gliny z siarczanem wapnia mających znaczenie w technice, ponieważ w żadnym razie nie zależy on od stosunku ilościowego gliny do $CaSO_4$. Można więc wytwarzać mieszaniny cementu portlandzkiego mające niskie temperatury spiekania, jak np. znane cementy „ferrari” o znacznej zawartości żelaza. Następnie można wytwarzać mieszaniny, z których następnie wylugowuje się glinę; mieszaniny te początkowo nastawia się na znaczną zawartość tlenu glinowego, a małą tlenu wapnia, i dopiero po wylugowaniu glinki zostają one przeprowadzone w cement portlandzki przez powtórne wypalenie, ewentualnie z odpowiednimi dodatkami. Mieszaniny wyjściowe, które na 1 mol SiO_2 , 1 mol Al_2O_3 i 1 mol Fe_2O_3 zawierają po 2 mole CaO , mają szczególnie niską temperaturę spiekania.

Przykład I. 55 części suszonej gliny o składzie:

53,5% SiO_2 ,
 33 % $Al_2O_3 + TiO_2$,
 2,8% Fe_2O_3 ,
 0,7% CaO ,
 9,8% H_2O

miesza się z 240 częściami $CaSO_4$ (98%-owego anhydrytu) i 14 częściami koksu z węgla kamiennego (85% C), miele w młynie rurowym, aż mieszanina stanie się mialka jak cement, a następnie ładuje się do pieca obrotowego z paleniskiem na pył węglowy. Do pieca wdmuchuje się w odpowiednich miejscach gaz i powietrze. Ładunek przechodzi najpierw przez strefę wstępną, zawierającą 1% O_2 , w której zostaje ogrzany do około 700—800°C. Dalej poddany zostaje głównej redukcji i rozkładowi w temperaturze do około 1100°C w obojętnej strefie redukcji węglem, a wreszcie w słabo redukującej strefie w temperaturze do około 1300°C poddany zostaje redukcji końcowej i w temperaturze 1450°C — spiekaniu. Poszczególne strefy są wytwarzane dzięki regulacji dopływu powietrza. Tak więc strefę dolną wytwarza się przez wtłaczanie ilości powietrza mniejszych, niż potrzeba do spalania wdmuchiwanego pyłu węglowego. W dolnym końcu strefy środkowej wpuszcza się tyle powietrza, że atmosfera gazowa jest obojętna. Wreszcie w dolnym końcu strefy ogrzewania wstępnego dodaje się ilości powietrza niezbędne do uzyskania żadanego jego nadmiaru. Klinkier, opuszczający piec, odpowiadający dobremu klinkierowi cementowemu i, praktycznie biorąc, wolny od siarki (mniej niż 0,2% S), miele się zwykłym sposobem i przerabia dalej. Gazy SO_2 , opuszczające piec i zawierające około 10% SO_2 obok 1% O_2 , miesza się z 40—50%-ami powietrza i w znany sposób przerabia na kwas siarkowy.

Redukcja końcowa może być oczywiście przeprowadzana zamiast za pomocą tlenu węgla, otrzymywanego z pyłu węglowego, także i za pomocą wodoru, gazu wodnego, gazu generatorowego lub podobnych.

Przykład II. 50 części żużla z węgla brunatnego o składzie:

26 % SiO_2 ,
 12,5% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$,
 14,5% Fe_2O_3 ,
 23 % CaO ,
 8,5% C i
 3,0% S

miesza się z 11 częściami materiału krzemionkowego, stanowiącego pozostałości po rozkładzie kwaśnym gliny i zawierającego 90% SiO_2 , 8% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, 1% Fe_2O_3 , ze 160 częściami anhydrytu i 5 częściami koksu, po czym przerabia się w sposób wyżej opisany. Temperatura spiekania tego klinkieru, przedstawiającego tak zwany cement „ferrari”, wynosi 1350°C, tak że trzeba dbać o zakończenie redukcji w temperaturze poniżej 1300°C.

Przykład III. Te same składniki, co i w przykładzie I, miesza się w stosunku następującym: 55 części gliny, 180 części anhydrytu i 10,5 części koksu. Materiał miele się i ładuje do pieca obrotowego. Podział stref, skład gazu oraz wysokość temperatur pozostają takie, jak w przykładzie I, jedynie w trzeciej, gazowej strefie redukcji utrzymuje się temperaturę końcową = zaledwie 1300°C, ponieważ chodzi tu o mieszaninę spiekającą się w niższej temperaturze. Materiał wychodzący z pieca, spieczony w temperaturze 1300°C, rozsypuje się przy ochłodzeniu i jest, praktycznie biorąc, wolny od siarki (0,1—0,2% S). Z tego klinkieru wylugowuje się glinę roztworem węgla sodowego (do 80%). W tym przypadku szczególnie ważne jest zupełne odsiarkowanie, ponieważ przy wzrastających ilościach siarki zachodzą przy wylugowywaniu większe straty Na_2CO_3 względnie NaOH . Z pozostałości po wylugowaniu, po dodaniu 19 części węgla wapnia i 2 części tlenku żelaza, wytwarza się przez ponowne wypalanie wysokowartościowy cement portlandzki.

Przykład IV. Te same składniki zasadnicze, co w przykładzie I, miesza się w sto-

sunku następującym: 55 części gliny, 230 części anhydrytu, 14 części koksu i 18 części bauksytu o zawartości około 55% Al_2O_3 , 18% Fe_2O_3 , 4% SiO_2 , 4% TiO_2 . Mieszaninę przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się rozsypujący się klinkier, z którego można wylugować 85% glinki. Pozostałość bez innych dodatków można przerobić przez ponowne wypalenie w temperaturze 1300°C na wysokowartościowy cement portlandzki o składzie:

68 % CaO ,
 22 % SiO_2 ,
 4 % Al_2O_3 ,
 3,5% Fe_2O_3 i
 1,8% TiO_2 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania dwutlenku siarki i cementu portlandzkiego z siarczanu wapnia i zwykłych dodatków, zawierających glinokrzemian, przez redukcję w piecu ogrzewanym od wewnątrz, znamieny tym, że redukcję przeprowadza się przed spiekaniem w dwóch stopniach, przy czym redukcję główną wykonuje się z nieodmiarem środków redukcyjnych a redukcję końcową — jedynie gazowymi środkami redukcyjnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że przerabiany materiał ogrzewa się wstępnie w strefie pierwszej do około 700—800°C, w strefie drugiej — do 1000—1100°C i w strefie trzeciej — nieco poniżej temperatury spiekania, przy czym w strefie pierwszej stosuje się środowisko słabo utleniające, w drugiej — przy użyciu węgla — obojętne, a w trzeciej — redukujące gazowe.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że przerabia się mieszaninę, w której stosunek $\text{SO}_4 : \text{C}$ jest większy niż 1.

I. G. Farbenindustrie
 Aktiengesellschaft
 Zastępca: inż. J. Wyganowski
 rzecznik patentowy