



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 769 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 7/24
C 04 B 11/26

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 336 947 4	(22)	05.01.90	(44)	12.03.92
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, O - 4010 Halle, DE				
(72)	Matschiner, Hermann, Prof. Dr.; Haase, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Kain, Christoph, Dipl.-Chem.; Petrick, In- golf, Dr. Dipl.-Ing.; Petrick, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Buttke, Bernd, Dr., DE				
(73)	DSZ Schwefelsäure und Zement GmbH Wolfen, PF, O - 4040 Wolfen 1, DE				
(74)	Dipl.-Ing. Bodo Tragsdorf, Patentanwalt, Schwarzer Weg 3, O - 4500 Dessau, DE				
(54)	Rohmehle für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren				

(55) Zementklinker; Schwefelsäure; A-Kohlen, SO_x-beladen; A-Kokse, SO_x-beladen;
Braunkohlenkraftwerksfilteraschen; Rauchgasentschwefelungsprodukte

(57) Die Erfindung betrifft Rohmehle für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren. Erfindungsgemäß enthalten die
Rohmehle SO_x-beladene A-Kohlen und/oder A-Kokse aus Rauchgasentschwefelungsanlagen anstelle von Koksen in
Gegenwart von

a) 8–12% Braunkohlenkraftwerksfilteraschen anstelle von Ton und Abbrand oder

b) 8–50% aschebeladenen Rauchgasentschwefelungs-Produkten (REA) anstelle von Ton, Abbrand und einem Teil des
Anhydrits.

Die Erfindung betrifft Rohmehle für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure und
Zementklinker. Auf diese Weise lassen sich die SO_x-beladenen Träger in einfacher Weise unter Nutzung ihres C- und
SO_x-Gehaltes entsorgen.

Patentanspruch:

Rohmehle für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren, **gekennzeichnet durch** SO_x-beladene A-Kohlen und/oder A-Kokse aus Rauchgasentschwefelungsanlagen anstelle von Koksen in Gegenwart von

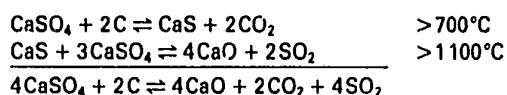
- 8–12% Braunkohlen-Kraftwerksfilteraschen anstelle von Ton und Abbrand oder
- 8–50% aschebeladenen Rauchgasentschwefelungsprodukten anstelle von Ton, Abbrand und einem Teil des Anhydrits.

Anwendungsgebiet der Erfindung

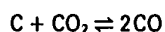
Die Erfindung betrifft Rohmehle für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure und Zementklinker.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Gips-Schwefelsäure-Verfahren basiert auf der reduzierenden Spaltung von Calciumsulfat mit Kohlenstoff, dabei verläuft die Reaktion im Drehrohrföfen bzw. in einem vorgeschalteten Schwebegaswärmetauscher in Abhängigkeit von der Temperatur wie folgt:



Gemäß



ist auch die Reaktion



an der Reduktion von Calciumsulfat beteiligt.

Die zum Einsatz kommenden Rohmehle enthalten die Ausgangsstoffe Ton, Sand, Abbrand und Anhydrit neben dem Kohlenstoffträger. Zuschlagstoffe wie u. a. SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ setzen die Zersetzungstemperatur von CaSO₄ herab, wodurch Kohlenstoff eingespart werden kann.

Bei Temperaturen von 1200 bis 1500°C entstehen dann aus CaO, SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ die relevanten Klinkerphasen. Es ist bekannt, durch gezielte Korngrößenverteilung von Koks im Rohmehl, den C-Anteil nahe demjenigen für die CaSO₄-Reduktion theoretisch erforderlichen zu bringen (DE-AS 2461132, DE-PS 2943429) und somit Kosten einzusparen. Bekannt geworden ist einerseits der Einsatz von Abprodukten als Kohlenstoffquelle für die CaSO₄-Zersetzung im Gips-Schwefelsäure-Verfahren: Aschexylit (DD-PS 224311), Winkleraschen (DD-PS 207303), Abprodukte des Acheson-Ofens (DD-PS 270898), andererseits gibt es kohlenstoffhaltige Abprodukte, welche bisher im Rohmehl für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren, bedingt durch Begleitstoffe, keine Anwendung finden können.

So führen C-Träger, welche einen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen haben, zu Störungen bei der nachgeschalteten SO₃-Synthese (DD-PS 207303), und SO_x-beladene Kokse und A-Kohlen setzen im Rohmehlherstellungsprozeß SO₂ frei, was erhebliche Belästigungen in der Verfahrensführung verursacht.

SO_x-beladene A-Kohlen bzw. -Kokse werden daher entweder kostenaufwendig regeneriert oder aber am wirtschaftlichsten durch Verbrennung in der Feuerung entsorgt, dazu ist jedoch erneut zumindest eine SO₂-Entsorgung notwendig (Cleve, U. in Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1989, S.418–420).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist der Ersatz von im Gips-Schwefelsäure-Verfahren eingesetzten hochwertigen Kokssorten im Rohmehl durch SO_x-beladene kohlenstoffhaltige Anfallprodukte aus Rauchgasentschwefelungsanlagen bei gleichzeitiger Nutzung der S-Anteile für die Produktion von Schwefelsäure.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, SO_x-beladene C-Träger für die Zersetzung von CaSO₄ so im Rohmehl für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren einzusetzen, daß auch die SO_x-Anteile für die Produktion von Schwefelsäure wirksam werden.

Erfindungsgemäß enthalten die Rohmehle SO_x-beladene A-Kohlen und/oder A-Kokse aus Rauchgasentschwefelungsanlagen anstelle von Koksen in Gegenwart von

- 8–12% Braunkohlen-Kraftwerksfilteraschen anstelle von Ton und Abbrand oder
- 8–50% aschebeladenen Rauchgasentschwefelungsprodukten (REA) anstelle von Ton, Abbrand und einem Teil des Anhydrits.

Es wurde gefunden, daß SO_x -beladene A-Kohlen und/oder A-Kokse, welche bisher nur durch Verbrennung in der Feuerung entsorgt werden können, als Reduktionsmittel für Calciumsulfat im Gips-Schwefelsäure-Prozeß geeignet sind. Überraschend werden beim Einsatz der Abprodukte die SO_x -Anteile bei Gegenwart von Braunkohlen-Kraftwerksfilterasche oder aschebeladenen REA-Produkten im Rohmehl so gebunden, daß sie erst im Ofen freigesetzt werden und im Ofengas zur SO_2 -Anreicherung führen. Diese Rohmehle sind problemlos im Gemisch mit anderen Rohmehlen einsetzbar. Auf diese Weise lassen sich die SO_x -beladenen Träger in einfacher Weise unter Nutzung ihres C- und SO_x -Gehaltes entsorgen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Aus den Rohstoffen 79,0% Natur-Anhydrit, 4,5% Quarzsand, 9,5% getrocknetem Ton, 0,5% Pyrit-Abbrand und 6,5% Koks (80,2% C) wird in bekannter Weise ein Rohmehl hergestellt, welches 4,0% C und 44,5% SO_3 -Anteile enthält. Nach dem Labor-Versuchsbrand bei 1300°C enthält der entsprechende Klinker 0,9% SO_3 . Die Klinkeranalyse ergibt in den für die Zementqualität relevanten Phasen die Zusammensetzung 60,8% Alit, 16,9% Belit, 16,4% Aluminat.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch wird jetzt als C-Komponente ein mit 12% SO_x -beladener Aktivkoks (berechnet als SO_2) aus der Rauchgasreinigung einer Gips-Schwefelsäure-Anlage mit 70,2% C eingesetzt. Das so hergestellte Rohmehl enthält 3,9% C und 45,2% SO_3 . Der Klinker nach dem Versuchsbrand hat 1,0% SO_3 . Die Klinkerphasen bestehen aus 60,8% Alit, 17,2% Belit, 16,9% Aluminat.

Bei der Rohmehlherstellung wird SO_2 freigesetzt.

Beispiel 3

Wie Beispiel 2, jedoch wird jetzt anstatt getrocknetem Ton und Pyrit-Abbrand Braunkohlen-Kraftwerksfilterasche mit 1,2% SO_3 eingesetzt. Das so hergestellte Rohmehl enthält 4,1% C und 45% SO_3 . Der Klinker nach dem Versuchsbrand hat 0,8% SO_3 . Die Klinkerphasen bestehen aus 62,3% Alit, 15,9% Belit und 17,4% Aluminat. Bei der Rohmehlherstellung wird kein SO_2 freigesetzt.

Beispiel 4

Wie Beispiel 3, jedoch wird jetzt als C-Komponente der im Beispiel 1 genannte Steinkohlenkoks eingesetzt. Das Rohmehl enthält 4,0% C und 44,9% SO_3 . Der Klinker nach dem Versuchsbrand hat 0,9% SO_3 . Die Klinkerphasen bestehen aus 61,9% Alit, 16,3% Belit und 17,2% Aluminat.

Bei der Rohmehlherstellung wird kein SO_2 freigesetzt.

Beispiel 5

Wie Beispiel 2, jedoch wird jetzt anstatt getrocknetem Ton, Pyrit-Abbrand und auch 10% des Anhydrits ein aschebeladenes REA-Produkt aus dem Sprühabsorptionsverfahren eingesetzt. Das so hergestellte Rohmehl enthält 3,8% C und 43,9% SO_3 . Der Klinker nach dem Versuchsbrand hat 0,6% SO_3 . Die Klinkerphasen bestehen aus 58,2% Alit, 20,4% Belit, 15,4% Aluminat. Bei der Rohmehlherstellung wird kein SO_2 freigesetzt.