



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 210 014

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 17/50

C 04 B 7/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 B/ 2520 522
(31) P3222721.3

(22) 15.06.83
(32) 18.06.82

(44) 30.05.84
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) GOSCH, HANS-WERNER, DIPL.-ING., DE; DORMICHIAN, BAHRAM, DIPL.-ING., IR

(73) KRUPP-KOPPERS GMBH, ESSEN, DE

(54) VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER GIPS-SCHWEFELSAEUREANLAGE

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, das Gips-Schwefelsäureverfahren dahingehend zu verbessern, daß eine spürbare Senkung der Investitions- und der Energie- bzw. Betriebskosten erzielt werden kann. Bei diesem Verfahren wird auf eine Umwandlung des als Einsatzprodukt dienenden Gipses zum Anhydrit in einer gesonderten Anlage verzichtet. Statt dessen wird der Gips zunächst lediglich einer Teilentwässerung bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% unterworfen. Sodann erfolgt eine zweistufige Trocknung und Kalzinierung des Gipses, wobei das SO₂-haltige Abgas der Ofenanlage als Wärmeträger verwendet wird. Dieses Abgas wird dabei gleichzeitig soweit entstaubt, daß es ohne weitere Gasbehandlung in den Gaswäscher der Schwefelsäureanlage eingeleitet werden kann. Nach Passieren der zweiten Trockenstufe weist der getrocknete und kalzinierte Gips noch einen Gesamtwassergehalt von ca. 6 Gew.-% auf und wird zusammen mit den Zuschlagstoffen über ein Förderorgan direkt in den Wärmetauscher der Ofenanlage eingeleitet, so daß die Mischung des Ofenmehls im Förderorgan und/oder Wärmetauscher erfolgt.

252052 2

Berlin, den 12.9.1983
62 192/13

Verfahren zum Betrieb einer Gips-Schwefelsäureanlage

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Gips-Schwefelsäureanlage.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erzeugung von Schwefelsäure aus SO_2 , das durch thermische Spaltung von Gips nach dem sog. Müller-Kühne-Verfahren gewonnen wurde, ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Hierbei wird die normalerweise bei über 1200°C liegende Zersetzungstemperatur des Gipses durch Zuschlagstoffe wie Koks, Sand und Ton herabgesetzt, wobei gleichzeitig das Mischungsverhältnis von Gips und Zuschlagstoffen so gewählt wird, daß die Zusammensetzung des beim Brennen im Drehrohrofen entstehenden Produktes der Zusammensetzung von Portlandzement entspricht. Obwohl ein Teil der hohen Energiekosten, die für die thermische Spaltung des Gipses erforderlich sind, durch die Zementgewinnung gedeckt werden kann, ist das Gips-Schwefelsäureverfahren insgesamt gesehen immer noch sehr energieaufwendig.

Der Verfahrensgang in einer modernen Gips-Schwefelsäureanlage läßt sich dabei wie folgt kurz beschreiben:

Die Zuschlagstoffe Koks, Sand und Ton werden nach entsprechender Aufbereitung zunächst voneinander getrennt in separaten Silos gelagert. Der als Einsatzprodukt dienende Gips wird ebenso in einer gesonderten Aufbereitungsanlage weitgehend

252052 2

-2-

12.9.1983

62 192/13

Entwässert, wobei Anhydrit entsteht, der ebenfalls in einem separaten Silo gelagert wird. Das für die Beschickung der Drehrohröfen der Ofenanlage erforderliche Ofenmehl wird sodann aus dem Anhydrit und den vorstehend genannten Zuschlagstoffen in einem Mischer im gewünschten Gewichtsverhältnis gemischt und in einem sog. Ofenmehlsilo zwischengelagert.

Von dort aus gelangt das Ofenmehl dann in die Wärmetauscher der Ofenanlage und danach in die Drehrohröfen derselben Anlage, in denen die thermische Zersetzung des Gipses unter SO_2 -Bildung sowie die Umsetzung des dabei entstehenden Calciumoxids mit den Zuschlagstoffen zu Zementklinker stattfindet. Das aus dem Gips abgespaltene SO_2 fällt dabei im Abgas der Ofenanlage an. Dieses Abgas wird, bevor es in den Gaswäscher der Schwefelsäureanlage eingeleitet wird, zum Zwecke der Entstaubung einer elektrostatischen Gasreinigung unterworfen. Die gesonderte Aufarbeitung des Einsatzgipses zu Anhydrit erfordert ebenfalls eine besondere Gasbehandlung durch Abgaswäscher und elektrostatische Gasreiniger, um die hierbei anfallenden Abgase insbesondere möglichst fluorfrei zu machen.

Die vorstehenden Ausführungen lassen klar erkennen, daß beim derzeitigen Stand des Gips-Schwefelsäureverfahrens nicht nur die Energie-(Betriebs-)Kosten, sondern auch die Investitionskosten außerordentlich hoch sind. Bei den zur Zeit geltenden Weltmarktpreisen für Schwefel ist dieses Verfahren in seiner bisherigen Form deshalb nur in solchen Fällen wirtschaftlich, in denen die Brennstoffkosten besonders niedrig sind oder sonstige ökonomische Gründe, wie z. B. Rohstoff-

252052 2

-3-

12.9.1983

62 192/13

oder Transportprobleme, ausdrücklich für den Einsatz dieses Verfahrens sprechen. Die unsicheren Marktprognosen für den Schwefelpreis und die Brennstoffkosten stellen dabei weitere Risikofaktoren dar, die volle Interessenten von der Realisierung eines Gips-Schwefelsäureprojektes abhalten können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und das Gips-Schwefelsäureverfahren dahingehend zu verbessern, daß eine spürbare Senkung der Investitions- und der Energie- bzw. Betriebskosten erzielt werden kann und damit seine Wettbewerbsfähigkeit erhöht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Betrieb einer Gips-Schwefelsäureanlage zur Verfügung zu stellen.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß

- a) der als Einzelprodukt dienende Gips zunächst einer Teilentwässerung bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% unterworfen wird;
- b) der teilentwässerte Gips einer zweistufigen Trocknung unterworfen wird, wobei als Wärmeträger das heiße Abgas der Ofenanlage mit einem SO_2 -Gehalt von wenigstens 8 Vol.-% verwendet wird und wobei in der ersten Trocknungsstufe eine

252052 2 -4-

12.9.1983

62 192/13

Gegenstromführung von Gips und Wärmeträger sowie in der zweiten Trocknungsstufe eine Gleichstromführung von Gips und Wärmeträger vorgesehen sind;

- c) das aus der ersten Trocknungsstufe austretende SO_2 -haltige Abgas direkt in den Gaswäscher der Schwefelsäureanlage eingeleitet wird

und

- d) der getrocknete und kalzinierte Gips nach Passieren der zweiten Trocknungsstufe zusammen mit den Zuschlagstoffen (z. B. Koks, Sand und Ton) über ein Förderorgan direkt in den Wärmetauscher der Ofenanlage eingeleitet wird, so daß die Mischung des Ofenmehls im Förderorgan und/oder im Wärmetauscher erfolgt.

Das heißt, beim erfindungsgemäßen Verfahren wird im Gegensatz zur bisher bekannten Arbeitsweise darauf verzichtet, den als Einsatzprodukt dienende Gips zunächst in einer separaten Anlage in Anhydrit zu überführen, Statt dessen wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Einsatzgips in der ersten Behandlungsstufe lediglich einer Teilentwässerung unterworfen. Dies kann vorzugsweise dadurch geschehen, daß durch Zentrifugieren des Gipses dessen Oberflächenwassergehalt bis auf einen Wert von 10 bis 15 Gew.-% abgesenkt wird. Es hat sich gezeigt, daß sich durch den ausschließlichen Einsatz von Zentrifugen für die Teilentwässerung des Gipses der Brennstoffverbrauch der Gesamtanlage um ca. 15 % reduzieren läßt. Eine andere Möglichkeit der Teilentwässerung des Einsatzgipses besteht darin, daß dieser durch Umkristallisieren

252052 2 -5-

12.9.1983

62 192/13

zum Semihydrat und nachfolgende mechanische Entwässerung z. B. auf Bandfiltern und/oder anschließendes Zentrifugieren, bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% gebracht wird.

Zur Erläuterung des verwendeten Begriffes "Oberflächenwassergehalt" ist hierbei folgendes auszuführen:

Der Gesamtwassergehalt des als Einsatzprodukt dienenden feuchten Gipses setzt sich zusammen aus dem Oberflächenwassergehalt und dem Kristallwassergehalt. Der Gesamtwassergehalt kann dabei durch 3stündiges Trocknen der feuchten, gut homogenisierten Probe bei 220 °C ermittelt werden. Hierbei entspricht die aus dieser Behandlung resultierende Gewichts Differenz dem Gesamtwassergehalt des Gipses und das Gewicht der Probe nach der Trocknung dem Anhydrit-Trockengewicht. Der Oberflächenwassergehalt läßt sich hierbei aus den ermittelten Werten gemäß folgender Beziehung herleiten:

Oberfl.

-Wasser- = $\frac{\text{Ges. Wassergeh.} - 0,2647 \times \text{Anhydrit-Tr. Gew.}}{\text{Gewicht der feuchten Probe}} \times 100$
geh. (in %)

Der teilentwässerte Gips wird sodann einer zweistufigen Trocknung unterworfen, bei der das heiße SO₂-haltige Abgas der Ofenanlage als Wärmeträger dient. Hierbei ist in der ersten Trocknungsstufe eine Gegenstromführung von Gips und Abgas vorgesehen, bei der gleichzeitig eine ausreichende Entstaubung des Abgases erfolgt, so daß dieses daran an-

252052 2 -6-

12.9.1983

62 192/13

schließlich ohne weitere Nachreinigung direkt in den Gaswäscher der Schwefelsäureanlage eingeleitet werden kann. In der ersten Trocknungsstufe wird der Gips dabei bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 5 bis 10 Gew.-% getrocknet. In der zweiten Trocknungsstufe ist sodann eine Gleichstromführung von Gips und Abgas vorgesehen, wobei insbesondere Flugstromtrocknet eingesetzt werden können. Hierbei erfolgen eine Trocknung und Kalzinierung des Gipses bis auf einen Gesamtwassergehalt von ca. 6 Gew.-%.

Da das in der zweistufigen Trocknung als Wärmeträger verwendete Abgas im Hinblick auf die Weiterverarbeitung zu Schwefelsäure einen möglichst hohen SO_2 -Gehalt, wenigstens jedoch 8 Vol.-% SO_2 , sowie eine für den Trocknungsvorgang ausreichende Temperatur aufweisen soll, ist es zweckmäßig, zur Deckung der fehlenden Wärmemenge der Trocknungsanlage eine zusätzliche Brennkammer vorzusehen, in der vorzugsweise elementarer Schwefel verbrannt wird. Dadurch gelingt es gleichzeitig, die Temperatur und den SO_2 -Gehalt des Abgases auf dem gewünschten Niveau zu halten. Außerdem können dadurch natürlich auch sonstige SO_2 -Verluste, die in einem Phosphorsäure-Gipsschwefelsäure-Anlagenkomplex auftreten können, ausgeglichen werden. Sofern eine zusätzliche Brennkammer nicht vorhanden ist, kann die erforderliche Wärmezufuhr zum Ausgleich der Wärmebilanz auch im Drehrohrofen der Ofenanlage erfolgen.

Im Anschluß an die zweite Trocknungsstufe wird der getrocknete und kalzinierte Gips über ein Förderorgan direkt in den Wärmetauscher der Ofenanlage eingeleitet. Das gleiche geschieht auch mit den restlichen Zuschlagstoffen (z. B. Koks,

252052 2

-7-

12.9.1983

62 192/13

Sand, und Ton) in den gewünschten Mengenverhältnissen, so daß die Mischung des Ofenmehles entweder im Förderorgan und/oder im Wärmetauscher der Ofenanlage erfolgt. Das heißt, beim erfindungsgemäßen Verfahren wird auf eine separate Mischanlage zur Herstellung des Ofenmehls sowie ein besonderes Silo zur Zwischenlagerung desselben verzichtet. Es wird in diesem Falle vielmehr davon ausgegangen, daß der heutige Stand der Analysentechnik und Laborautomation eine kontinuierliche und sichere Erfassung aller notwendigen Analysendaten der zur Ofenmehlbereitung gelangenden Stoffströme erlaubt, so daß gegebenenfalls schnelle Eingriffe in den Ofenbetrieb möglich sind. Selbstverständlich ist dabei eine gleichmäßige Dosierung der Rohstoffe in Verbindung mit der Analytik die Voraussetzung für ein einwandfreies Gelingen der erfindungsgemäßen Arbeitsweise.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Fluorentfernung aus den Abgasen wesentlich vereinfacht, da mit dem Wegfall der separaten Trocknungsanlage für die Umwandlung des Einsatzgipses in Anhydrit auch der dazugehörige Trocknerabgaswäscher entfällt.

Die Fluorelimination aus den Ofengasen, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den Trocknerabgasen identisch sind, erfolgt in der hochwirksamen Gasreinigungsanlage, die der Schwefelsäure-Anlage ohnehin vorgeschaltet werden muß. Dies führt zu einer Verbilligung und Vereinfachung sowie zu bedeutend niedrigeren Fluor-Emissionswerten der Gesamtanlage, was in bezug auf den Umweltschutz von besonderem Vorteil ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird in einem Ausführungsbeispiel an Hand der beigefügten Zeichnung näher erläutert.

Der im Ausführungsbeispiel als Einsatzprodukt verwendete Gips weist einen Oberflächenwassergehalt von ca. 25 Gew.-% auf und wird über die Aufgabe 1 der Zentrifuge 2 zugeführt. In dieser erfolgt die Teilentwässerung des Gipses bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 15 Gew.-%. Das hierbei anfallende Filtrat wird über die Leitung 3 abgezogen. Der teilweise entwässerte Gips gelangt sodann über das Förderband 4, das Becherwerk 5 und die Förderschnecke 6 zum Gegenstromtrockner 7, der die erste Trocknungsstufe darstellt. Die Aufgabe des Gipses erfolgt über die Verteilungseinrichtung 8, die im Oberteil des Gegenstromtrockners 7 angeordnet ist. Das als Wärmeträger dienende Abgas aus der zweiten Trocknungsstufe wird über die Leitung 9 mit einer Temperatur von ca. 180 °C in den Gegenstromtrockner 7 eingeleitet, wobei der Gips im Gegenstrom zum heißen, SO₂-haltigen Abgas bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 7 Gew.-% getrocknet wird. Der im Abgas enthaltene Staub wird dabei gleichzeitig an der Oberfläche der Gipspartikel gebunden, so daß das Abgas praktisch staubfrei mit einer Temperatur von ca. 85 °C über die Leitung 10 aus dem Gegenstromtrockner 7 austritt. Nach entsprechender Verdichtung durch das Gebläse 11 gelangt dieses Abgas über die Leitung 12 direkt in den nicht dargestellten Gaswäscher der Schwefelsäureanlage.

Der unten aus dem Gegenstromtrockner 7 austretende Gips wird über die Förderschnecke 13 zum Gleichstromtrockner 14

252052 2

-9-

12.9.1983

62 192/13

transportiert, in den er von unten aufgegeben wird. Beim Gleichstromtrockner 14 handelt es sich im vorliegenden Falle um einen sog. Flugstromtrockner, der mit dem heißen, SO_2 -haltigen Abgas aus der Ofenanlage beschickt wird. Dieses Abgas wird über die Leitung 15 und das Gebläse 16 in den Unterteil des Gleichstromtrockners 14 mit einer Temperatur von ca. 450°C eingeleitet. Außerdem wird zusätzlich SO_2 -haltiges Rauchgas über die Leitung 17 in den Unterteil des Gleichstromtrockners 14 eingeleitet. Dieses Rauchgas hat eine Temperatur von ca. 700°C und wird durch Verbrennung von elementarem Schwefel in der Brennkammer 18 erzeugt. Der erforderliche Schwefel wird dabei über die Leitung 19 zugeführt, und das Gebläse 20 dient der notwendigen Rauchgasverdichtung. Der aus dem Gleichstromtrockner 14 austretende Gips ist bis auf einen Gesamtwassergehalt von 6 % getrocknet und kalziniert. Dieser kalzinierte Gips wird im Abscheidezyklon 21 vom als Wärmeträger dienenden Abgas abgetrennt und gelangt über die Förderschnecke 22, die Leitung 23, den Aufgabetrichter 24 sowie die Förderschnecke 25 zum Wärmetauscher 26 der Ofenanlage. Gleichzeitig werden die schon getrockneten und gemahlten Zuschlagstoffe im richtigen Mischungsverhältnis über die Leitung 27 und das Becherwerk 28 in den Aufgabetrichter 24 gefördert. Das heißt, die Zuschlagstoffe und der kalzinierte Gips erfahren bereits in der Förderschnecke 25 eine erste Durchmischung. Im Wärmetauscher 26 erfolgt dann die endgültige Durchmischung aller Komponenten des Ofenmehles, bevor dieses in die nicht näher dargestellten Drehrohröfen der Ofenanlage gelangt, in denen die weitere Umsetzung zu Zement erfolgt. Das aus dem Wärmetauscher 26 austretende Abgas der Ofenanlage weist eine Temperatur von ca. 450°C und eine SO_2 -Konzentration von ca. 9 Vol.-% auf. Durch die

252052 2

-10-

12.9.1983

62 192/13

Leitung 15 und das Gebläse 16 gelangt dieses Abgas, wie bereits dargestellt wurde, in den Gleichstromtrockner 14. Durch die Zuführung von SO_2 -haltigem Rauchgas aus der Brennkammer 18 wird die SO_2 -Konzentration im Gas bis auf ca. 10 Vol.-% erhöht. Mit dieser SO_2 -Konzentration wird das Abgas im Abscheidezyklon 21 vom kalzinierten Gips getrennt und gelangt sodann mit einer Temperatur von ca. 180°C über die Leitung 9 in den Gegenstromtrockner 7. Der weitere Gasweg ergibt sich aus der vorstehenden Verfahrensbeschreibung. Wegen des SO_2 -Gehaltes des Abgases sowie einer Unterschreitung des SO_2/SO_3 -Taupunktes müssen die einzelnen Teile der erfindungsgemäßen Anlage, insbesondere aber der Gegenstromtrockner 7 und der Gleichstromtrockner 14, mit einer geeigneten säurefesten Auskleidung versehen sein.

Eingehende Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, daß bei Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrenskonzeptes eine Energieeinsparung bis zur Größenordnung von 35 % sowie eine Einsparung von Investitionskosten bis zu 30 % erzielt werden können. Dadurch wird natürlich die Wirtschaftlichkeit des Gips-Schwefelsäureverfahrens beträchtlich verbessert und die Anwendung dieses Verfahrens insbesondere für das Rohstoffrecycling im Zusammenhang mit Phosphorsäureanlagen ermöglicht.

25 2052 2

-11-

12.9.1983

62 192/13

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Betrieb einer Gips-Schwefelsäureanlage, gekennzeichnet dadurch, daß
 - a) der als Einsatzprodukt dienende Gips zunächst einer Teilentwässerung bis auf einen Oberflächenwassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% unterworfen wird;
 - b) der teilentwässerte Gips sodann einer zweistufigen Trocknung unterworfen wird, wobei als Wärmeträger das heiße Abgas der Ofenanlage mit einem SO_2 -Gehalt von wenigstens 8 Vol.-% verwendet wird und wobei in der ersten Trocknungsstufe eine Gegenstromführung von Gips und Wärmeträger sowie in der zweiten Trocknungsstufe eine Gleichstromführung von Gips und Wärmeträger vorgesehen ist;
 - c) das aus der ersten Trocknungsstufe austretende SO_2 -haltige Abgas der Ofenanlage direkt in den Gaswäscher der Schwefelsäureanlage eingeleitet wirdund
 - d) der getrocknete und kalzinierte Gips nach Passieren der zweiten Trocknungsstufe zusammen mit den Zuschlagstoffen (z. B. Koks, Sand und Ton) über ein Förderorgan direkt in den Wärmetauscher der Ofenanlage eingeleitet wird, so daß die Mischung des Ofenmehls im Förderorgan und/oder im Wärmetauscher erfolgt.

25 2052 2

-12-

12.9.1983

62 192/13

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Teilentwässerung des Gipses ausschließlich durch Zentrifugieren desselben erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Teilentwässerung des Gipses durch Umkristallisieren zum Semihydrat und anschließende mechanische Entwässerung erfolgt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß zur Deckung der fehlenden Wärmemenge der Trocknungsanlage eine zusätzliche Brennkammer verwendet wird.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß in der zusätzlichen Brennkammer elementarer Schwefel verbrannt wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips in der ersten Trocknungsstufe bei einer Gaseintrittstemperatur von 180 °C bis auf einen Oberflächen-Wassergehalt von 5 bis 10 Gew.-% getrocknet wird.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips in der zweiten Trocknungsstufe bei einer Gaseintrittstemperatur von 450 bis 500 °C bis auf einen Gesamtwassergehalt von ca. 6 Gew.-% getrocknet und kalziniert wird.

- Hierzu 1 Blatt Zeichnungen -

