



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 421 979 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90890268.7**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 9/10, C22B 1/16**

22 Anmeldetag: **05.10.90**

30 Priorität: **06.10.89 AT 2315/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB GR IT LU NL SE

71 Anmelder: **VOEST-ALPINE STAHL DONAWITZ
GESELLSCHAFT M.B.H.**
Postfach 1
A-8700 Leoben-Donawitz(AT)

Anmelder: **VOEST-ALPINE STAHL LINZ**
Gesellschaft m.b.H.
Turmstrasse 45
A-4020 Linz(AT)

72 Erfinder: **Sulzbacher, Horst, Dipl.-Ing.**
Dirnböckweg 5
A-8700 Leoben(AT)
Erfinder: **Derler, Harald, Dipl.-Ing.**
Turmgasse 3/6
A-8700 Leoben(AT)
Erfinder: **Schöllnhammer, Heinz**
Lerchenfeldgasse 5A
A-8700 Leoben(AT)

74 Vertreter: **Haffner, Thomas M., Dr. et al**
Patentanwaltskanzlei Dipl.-Ing. Adolf
Kretschmer Dr. Thomas M. Haffner
Schottengasse 3a
A-1014 Wien(AT)

54 Verfahren zum Verringern der Schwefelemission bei Sinterprozessen.

57 Bei einem Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei thermischen Prozessen, wie insbesondere Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhaltiges Gemisch, insbesondere ein Koks-bett, gezündet wird, wird das brennstoffhaltige Gemisch, insbesondere der Koks, vor der Aufgabe des brennstoffhaltigen Gemisches mit Ca(OH)_2 rolliert oder mit einer Aufschlämmung von Kalkhydrat getränkt.

EP 0 421 979 A1

VERFAHREN ZUM VERRINGERN DER SCHWEFELEMISSION BEI SINTERPROZESSEN

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei thermischen Prozessen, wie insbesondere Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhaltiges Gemisch, insbesondere ein Koksbett, gezündet wird.

Aus der EP-A1 39 305 ist bereits ein Verfahren zur Verringerung der Schadstoffemission beim Sintern bekannt geworden, bei welchem zwischen der Rohsinterschicht und dem Sinterrost ein Fremdstoffbelag als Zwischenschicht aufgebracht wird. Die vorgeschlagene Zwischenschicht besteht hierbei aus körnigem Material, welches in der Lage sein soll, Schadstoffe zu entfernen. Dieses körnige Sorptionsmaterial wird zur signifikanten Schadstoffemission befeuchtet, wobei besonders große Effekte mit basischen Aufschlämmungen bzw. Flüssigkeiten erzielt wurden. Als basische Aufschlämmung wurde bevorzugt Kalkmilch angegeben, wobei zusätzlich zu der Koksasche ein entsprechend größeres Volumen an schwefelhaltigen Abfallprodukten gebildet wird. Auf derartigen Sinteranlagen werden beispielsweise Vorprodukte für die Metallgewinnung aus Erzen hergestellt, wobei Erzmissionen, Konzentrate, Hüttenkreislaufstoffe gemeinsam mit Koksgrus auf die Sinteranlage aufgegeben werden. Für eine Schichtdicke von etwa 40 cm der Sintermischung werden Schichtdicken für den zusätzlichen Rostbelag zwischen 2,5 und 15 cm vorgeschlagen, um eine wirkungsvolle Entschwefelung zu erzielen.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei welchem ohne Vergrößerung der Menge an zu verhaltenden, mit Schadstoffen angereicherten Materialien, eine Verringerung der Schadstoffemission, insbesondere eine nahezu vollständige Entschwefelung der Abgase ohne aufwendige Rauchgasentschwefelung erzielt werden kann. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht die Erfindung im wesentlichen darin, daß der porenreiche Brennstoffanteil, insbesondere der Koks, des Gemisches vor der Aufgabe des brennstoffhaltigen Gemisches mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rolliert oder mit einer Aufschlämmung von Kalkhydrat getränkt wird. Die Maßnahme, den porenreichen Brennstoffanteil, insbesondere den Koks, des Gemisches vor der Aufgabe des brennstoffhaltigen Gemisches mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu rollieren oder mit einer Aufschlämmung von Kalkhydrat zu tränken wird, lag in keiner Weise nahe, da das Vorurteil der Fachwelt insbesondere darin bestand, daß derartige Zusätze zum porenreichen Brennstoffanteil, insbesondere Koks, einen empfindlichen Einfluß auf die Zündtemperatur und insbesondere eine Erhöhung der Zündtemperatur zur Folge haben. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwen-

dung von trockenem Kalkhydrat die Zündtemperatur des Kokes nahezu unverändert bleibt, während bei Verwendung von Aufschlämmungen von Kalkhydrat die Zündtemperatur des auf diese Weise vorbehandelten Kokes sogar gesenkt werden konnte. Mit der Senkung der Reaktionstemperaturen wurden gleichzeitig die Voraussetzungen für eine wirkungsvolle Entschwefelung wesentlich verbessert und es konnten weit über 90 % Schwefelbindung mühelos erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird hierbei bevorzugt so durchgeführt, daß bezogen auf die Koksmenge 5-30 Gew.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vorzugsweise 10-25 Gew.-%, in trockener Form eingesetzt werden und der Koks gemeinsam mit dem Kalkhydrat rolliert wird. Unter Einhaltung der genannten Grenzwerte für die Kalkhydratzugabe konnte im Falle des Rollierens von Koks mit trockenem Kalkhydrat eine nahezu unveränderte Zündtemperatur des Kokes aufrechterhalten werden, wobei bei einer Behandlung von getrocknetem Koks mit einer Kalkhydrataufschlämmung in den genannten Gewichtsanteilen eine Absenkung der Zündtemperatur um 40-45 °C beobachtet wurde. Eine derartig niedrigere Zündtemperatur hatte eine höhere Reaktivität zur Folge und führte zu besonders guter Schwefelbindung in die Asche.

Im Falle der Tränkung des Brennstoffes mit Kalkhydrat wird bevorzugt eine Aufschlämmung aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 1 bis 3 Gew.-Teilen Wasser je Gew.-Teil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingesetzt. Überraschenderweise ergaben Aufschlämmungen mit einem Gew.-Teil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und einem Gew.-Teil H_2O ebenso wie Aufschlämmungen mit einem Gew.-Teil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und drei Gew.-Teilen H_2O eine besonders starke Herabsetzung der Zündtemperatur, wohingegen eine Behandlung von Koks mit einer Aufschlämmung aus einem Gew.-Teil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf zwei Gew.-Teile H_2O immer noch eine Herabsenkung der Zündtemperatur um etwa 35 °C zur Folge hatte. Trotz dieser verringerten Abnahme der Zündtemperatur bei Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von 1:2 zeigt ein mit einer Kalkhydrataufschlämmung im Gewichtsverhältnis 1:2 behandelter Koksgrus besonders hohe Schwefelbindungswerte in der Asche, wenn gleichzeitig die Veraschungstemperatur niedriger gehalten wurde.

Als Sinterkoks wird für derartige Sinterzwecke, wie oben erwähnt, in erster Linie Koksgrus eingesetzt und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich bevorzugt Sinterkoks in einem Kornband von 0,5-5 mm, vorzugsweise 1 bis 3 mm, einsetzen.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn vor dem Rollieren bzw. vor dem Behandeln

mit der Kalkhydrataufschlammung der einzusetzende Sinterkoks getrocknet wird, wobei als Trocknungstemperaturen Temperaturen um 100 °C besonders geeignet erscheinen.

Bei Einsatz einer Kalkhydrataufschlammung läßt sich eine hohe Schwefeleinbindung bei gleichzeitig geringstem Einsatz an Fremdmaterial dadurch erzielen, daß die Kalkhydrat aufschlammung in einer Menge von 20-50, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Koks, eingesetzt wird.

Wie bereits oben erwähnt, konnte die Schwefeleinbindung durch Steuerung der Prozeßtemperaturen weiter optimiert werden und gemäß einer bevorzugten Verfahrensweise wird so vorgegangen, daß die Sintertemperaturen niedrig gehalten werden.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

1000 g Sinterkoks mit einer Korngröße von 1 bis 3 mm wurden bei 105 °C getrocknet. Zu dem vorgetrockneten Sinterkoks wurde ein Kalkschlamm aus 125 g Ca(OH)₂ und 125 g H₂O (1:1) zugesetzt und der Koks wurde mit dem Kalkschlamm gründlich durchmischt. Daraufhin wurde neuerlich in einem Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 2:

1000 g Sinterkoks einer Korngröße von 1 bis 3 mm wurden wiederum bei 105 °C in einem Trockenschrank vorgetrocknet und es wurde ein Kalkschlamm bestehend aus 125 g Ca(OH)₂ und 250 g H₂O (1:2) zugesetzt. Der Koks wurde gründlich mit dem Kalkschlamm durchmischt und im Trockenschrank gelagert.

Beispiel 3:

1000 g Sinterkoks einer Korngröße von 1 bis 3 mm wurden in einem Trockenschrank bei 105 °C vorgetrocknet und mit einem Kalkschlamm bestehend aus 125 g Ca(OH)₂ und 375 g H₂O (1:3) innig vermischt. Die Mischung wurde im Trockenschrank gelagert.

Beispiel 4:

1000 g vorgetrockneter Sinterkoks einer Korngröße von 1 bis 3 mm wurden mit 125 g trockenem Kalkhydrat rolliert und der nicht anhaftende Kalk wurde durch Sieben mit einem 0,5 mm-Sieb

entfernt.

Beispiel 5:

1000 g vorgetrockneter Sinterkoks einer Korngröße von 1 bis 3 mm wurden mit 250 g trockenem Kalkhydrat rolliert und der nicht anhaftende Kalk wurde durch Sieben mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,5 mm entfernt.

Versuchsdurchführung:

Jede der in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Mischungen aus Koks und Kalkschlamm bzw. Koks und Kalkhydrat sowie eine Vergleichsprobe, welche aus 1000 g unbehandeltem Koks bestand, wurde folgendem Verfahren unterworfen.

Eine Probemenge des mit Kalkschlamm bzw. Kalkhydrat vermischten Kokses wurde in eine Retorte gegeben und in einem Röhrenofen unter Luftzufuhr mit einer Aufheizrate von ca. 5 °C/min erwärmt. Während der Erwärmungsphase wurde laufend die Abgaszusammensetzung gemessen. Der Zündpunkt der Probenmischungen war durch einen bedeutend rascheren Anstieg der Probentemperatur sowie die beginnende CO₂-Entwicklung gekennzeichnet. Die Zündtemperaturen der einzelnen Proben betrugen im Falle von Beispiel 1 450 °C, im Falle von Beispiel 2 455 °C und im Falle von Beispiel 3 450 °C. Die Zündtemperatur der Probe von Beispiel 4 wurde nicht ermittelt und jene von Beispiel 5 betrug 495 °C. Zum Vergleich dazu beträgt die Zündtemperatur des unbehandelten Kokses mit einer Korngröße von 1 bis 3 mm 490 °C.

In einem weiteren Versuch wurden die nach Beispiel 1 bis 5 vorbehandelten Sinterkoksproben einer Veraschung unterworfen. Die Veraschung wurde hierbei bei drei verschiedenen Temperaturen, nämlich 900 °C, 1000 °C und 1100 °C durchgeführt. Die Schwefeleinbindung in die Asche wurde hierbei durch Erstellen einer Schwefelanalyse vor und nach dem Veraschen bestimmt. Die Ergebnisse der Schwefeleinbindung in die Asche sind in Fig.1, welche ein Blockschema der Schwefeleinbindung in die Asche darstellt, gezeigt. In Fig.1 sind auf der Ordinate die Prozent Schwefeleinbindung dargestellt und auf der Abszisse, nebeneinander angeordnet, die Ergebnisse der jeweils durchgeführten drei Veraschungsversuche mit unbehandeltem Koks und mit dem mit Kalkhydrat behandelten Sinterkoksgros. Mit 1 ist hierbei jeweils die Schwefeleinbindung dargestellt, welche bei einer Veraschungstemperatur von 900 °C erreicht wurde, mit 2 die Schwefeleinbindung, welche bei einer Veraschung bei 1000 °C erreicht wurde, und mit 3 die Schwefeleinbindung, welche bei einer Veraschung

bei 1100 °C erreicht wurde. Aus Fig.1 kann deutlich ersehen werden, daß der unbehandelte Koks bei allen drei Veraschungstemperaturen die geringsten Schwefeleinbindung in die Asche ergab. Der höchste Schwefeleinbindungswert, nämlich 20,7 % wurde hiebei bei der geringsten Veraschungstemperatur (900 °C) erreicht.

Relativ ausgeglichene Schwefeleinbindungswerte bei den drei Veraschungstemperaturen konnten mit dem nach Beispiel 1 vorbehandelten Sinterkoks erreicht werden. Analoges gilt für den nach Beispiel 3 behandelten Sinterkoks, wobei jedoch hier insgesamt gesehen die Prozentwerte der Schwefeleinbindung etwas niedriger liegen als jene für den nach Beispiel 1 vorbehandelten Sinterkoks.

Ein besonders hoher Schwefeleinbindungswert in die Asche, nämlich 96,5 %, wurde durch Veraschung des nach Beispiel 2 vorbehandelten Sinterkokes bei 900 °C erreicht. Die Werte der Schwefeleinbindung bei den Veraschungstemperaturen 1000 und 1100 °C lagen hiebei in etwa in jenem Bereich, welcher für die Veraschung der Mischungen nach Beispiel 1 und Beispiel 3 erhalten wurden.

Bei der Veraschung des nach Beispiel 4 vorbehandelten Sinterkokes konnte lediglich bei einer Veraschungstemperatur von 900 °C ein durchschnittlicher Wert der Schwefeleinbindung von 86,8 % erreicht werden. Bei den Veraschungen bei höheren Temperaturen liegen die Schwefeleinbindungswerte mit etwa 64 % deutlich unter jenen Werten, welche ansonsten bei mit Hydratkalk vorbehandelten Sinterkoks erreicht werden konnten.

Besonders hohe Werte der Schwefeleinbindung in die Asche konnten bei Veraschung der nach Beispiel 5 hergestellten Mischung von Koksgrus und trockenem Kalkhydrat erreicht werden. Bei der Veraschung bei 900 °C wurde hiebei eine Schwefeleinbindung von 97,1 % erreicht und bei jener bei 1000 °C noch eine Schwefeleinbindung von 93,8 %.

Insgesamt gesehen ergibt sich, daß der jeweils größte Prozentsatz der Schwefeleinbindung bei der niedrigsten Veraschungstemperatur erreicht wird und der relativ geringste Prozentsatz der Schwefeleinbindungen bei der jeweils höchsten Veraschungstemperatur erreicht werden kann. Auf jeden Fall sind jedoch die Prozentsätze der Schwefeleinbindung bei dem erfindungsgemäß vorbehandelten Sinterkoks wenigstens viermal so hoch als jene, welche bei der Veraschung von unbehandeltem Koks erreicht werden konnten.

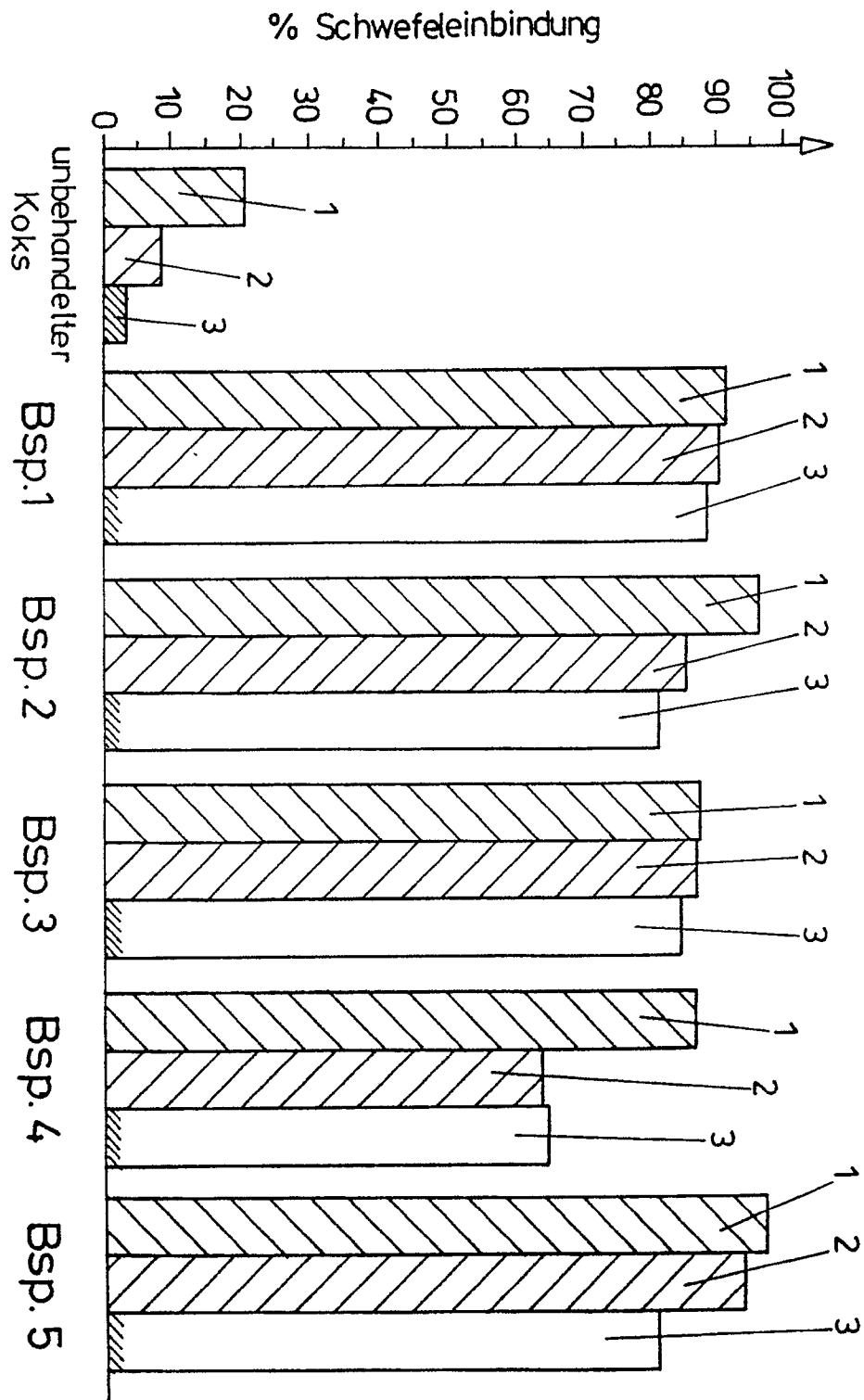
Die Schwefelemission über Sinterabgase ist abhängig vom Schwefelgehalt des Sinterkokes. Dieser Schwefel verbrennt in erster Linie zu SO₂. Eine Verringerung der SO₂-Bildung ist durch eine sulfidische Bindung im Sinter selbst theoretisch möglich.

Durch Tränken des Sinterkokes mit Kalkmilch bzw. Rollierung desselben mit Kalkhydrat ist eine optimale Verteilung des Sulfidbildners Kalzium und somit ein enger Kontakt mit dem Schwefel des Brennstoffes gegeben. Bei der Verbrennung des Kokes während des Sinterprozesses entsteht nicht nur SO₂, sondern auch CaS, weil im Kokspartikel auch reduzierende Bedingungen möglich sind.

Die zeitweise Abbindung des Koksschwefels im Sinter verringert den SO₂-Ausstoß über das Sinterabgas und hilft mit, die vorgeschriebenen Emissionswerte einzuhalten bzw. zu unterschreiten.

15 Ansprüche

1. Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei thermischen Prozessen, wie insbesondere Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhältiges Gemisch, insbesondere ein Koksbett, gezündet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der porenreiche Brennstoffanteil, insbesondere der Koks, des Gemisches vor der Aufgabe des brennstoffhaltigen Gemisches mit Ca(OH)₂ rolliert oder mit einer Aufschlämmung von Kalkhydrat getränkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Koksmenge 5-30 Gew.-% Ca(OH)₂, vorzugsweise 10-25 Gew.-%, in trockener Form eingesetzt werden und der Koks gemeinsam mit dem Kalkhydrat rolliert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung aus Ca(OH)₂ in 1 bis 3 Gew.-Teilen Wasser je Gew.-Teil Ca(OH)₂ eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Sinterkoks in einem Kornband von 0,5-5 mm, vorzugsweise 1 bis 3 mm, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkoks vor der Behandlung mit der Aufschlämmung bzw. vor dem Rollieren mit Kalkhydrat getrocknet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalkhydrataufschlämmung in einer Menge von 20-50, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Koks, eingesetzt wird.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 89 0268

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-3 635 206 (WESTFÄLISCHE BERGGEWERKSCHAFTSKASSE) * Patentansprüche 1,4,5 * - - -	1-6	C 10 L 9/10 C 22 B 1/16
Y	DE-A-2 154 955 (RHEINISCHE BRAUNKOHLENWERKE) * Patentansprüche 1,7; Seite 5, Zeilen 6-8 * - - -	1-6	
Y	DE-A-2 501 503 (RUHRKOHLE) * Patentanspruch 1 * - - -	1-6	
A,D	EP-A-0 039 305 (MANNESMANN) - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 L C 22 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29 Januar 91	Prüfer MEERTENS J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			