

(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 500 744 B1 2006-03-15**

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 416/2005 (51) Int. Cl.⁸: **B01D 53/86** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2005-03-11
(43) Veröffentlicht am: 2006-03-15

(73) Patentanmelder:
MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
A-8700 LEOBEN (AT)

(54) **VERWENDUNG EINES AMMONIAK ABGEBENDEN RESTSTOFFES**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines aus einem Entschwefelungsverfahren stammenden, Ammoniak abgebenden Reststoffes zur Entstickung von Verbrennungsabgasen. Besonders bevorzugt stammt der Ammoniak abgebende Reststoff aus einem Entschwefelungsverfahren im Rahmen der Mineralölverarbeitung und wird in einem Verfahren zur Zementherstellung verwendet.

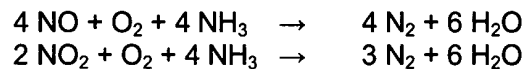
AT 500 744 B1 2006-03-15

DVR 0078018

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Ammoniak abgebenden Reststoffes zur Entstickung von Verbrennungsabgasen.

5 Es ist bekannt, bei den Sekundärmaßnahmen zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen grundsätzlich zwei Verfahrensprinzipien anzuwenden:

Dabei wird zwischen der nicht katalytischen und der katalytischen Reduktion unterschieden. Stickoxide (NO_x) werden zu molekularem Stickstoff reduziert, wobei im allgemeinen NH_3 als Reduktionsmittel zur Sauerstoffaufnahme eingesetzt wird. Der Entstickungsmechanismus kann für beide Verfahrensprinzipien durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



15 Bei großen Feuerungsanlagen ist die selektive katalytische Reduktion (*SCR*) das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Verringerung von Stickstoffoxid-Emissionen. Dabei erfolgt eine Trennung des NO_x in der Gasphase, wie durch die obigen Reaktionsgleichungen beschrieben, durch katalytische Reduktion in Stickstoff und Wasserdampf. Zur Entstickung wird das Rauchgas über Keramik-Festbettkatalysatoren, basierend auf Titanoxid mit Zusätzen von Vanadiumpentoxid, 20 Wolfram und anderen Metallen geleitet und zur Reduktion Ammoniak hinzugefügt. Der Katalysator bewirkt, dass die Reduktion, welche normalerweise im Temperaturbereich von $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ optimal abläuft, auch bei niedrigeren Temperaturen (vorzugsweise $300\text{-}400^\circ\text{C}$) ablaufen kann.

25 Beim alternativen Verfahren, der selektiven nicht katalytischen Reduktion (*SNCR*) werden üblicherweise bei Temperaturen von $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ Harnstofflösung oder Ammoniakwasser in die heißen Rauchgase eingedüst. Das Wasser in der Lösung verdampft und das Reduktionsmittel reagiert wie bei der *SCR* mit den Stickstoffoxiden zu Wasserdampf und Stickstoff.

30 Aus der EP 0 622 108 B1 ist ein Verfahren zur Entstickung der bei der Herstellung von Zement anfallenden Abgase bekannt, bei welchem dem Abgas nach Verlassen des Drehrohrofens bei einer Temperatur von $750\text{-}950^\circ\text{C}$ Ammoniak zugegeben wird, und bei dem das Abgas bei einer Temperatur von 300 bis 400°C mit einem pulverförmig in den Abgasstrom eingebrachten Katalysator, bestehend aus Eisensulfat oder einer Mischung aus Eisensulfat und Mangansulfat, 35 in Kontakt gebracht wird. Das Verfahren arbeitet mit einem Entstickungsgrad von $75\text{-}95\%$ und verhindert den NH_3 -Schlupf zuverlässig.

Aus der DE 100 11 327 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur katalytischen Behandlung von Schwefel- und Stickoxide enthaltenden staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen eines Zementdrehrohrofens bekannt. Als Reduktionsmittel kann unter anderem Ammonsulfat eingesetzt werden.

45 In der DE 43 09 510 A1 wird ein Verfahren zur Schwefelsäureproduktion beschrieben. Dieses Dokument stellt eine Verwertungsmöglichkeit für Ammonsulfat aus der Rauchgasreinigung vor.

Aus der DE 41 23 155 A1 ist ein Verfahren bekannt, welches nicht umgesetzten Ammoniak und gebildetes Ammonsulfat aus dem Rauchgas mit Hilfe eines Nasswäschers zurückgewinnt. In einer Reaktions-Kristallisationsstufe wird Ammonsulfat durch Zugabe von gebranntem Kalk zu Gips und Ammoniak umgesetzt. Der gewonnene Ammoniak wird wieder zur Entstickung und 50 Entschwefelung eingesetzt. In diesem Verfahren wird somit SO_2 zunächst in Form von Ammonsulfat gebunden und schließlich in Form von Gips aus dem Verfahren ausgeschleust.

Weitere Verfahren zur Entstickung von Abgasen sind beispielsweise aus den Dokumenten EP 0 885 649 A1, JP 05-317646 A, DE 197 56 392 A1, WO 2000/071865 A1, JP 57-174131 A, 55 JP 2002-326016 A und JP 54-086474 A bekannt.

Die DE 197 52 600 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Zement in einem Drehrohrofen, in welchem ein als Oxiton bezeichneter Rückstand, der aus der Aufarbeitung von Salzschlacke aus der Aluminiumherstellung anfällt, zur NO_x-Reduktion mit dem Heißmehl am abgasseitigen Drehrohrofenende aufgegeben wird. Der als Oxiton bezeichnete Rückstand ist gemäß diesem Dokument ein Ammoniakträger. Dieser Rückstand besteht jedoch hauptsächlich aus Aluminiumoxid. Beim Einsatz in einer Anlage zur Zementherstellung ist daher auf den Einfluß des Rückstandes auf die Klinkerzusammensetzung zu achten. Der Ammoniakgehalt von Oxiton ist nur sehr gering. Ein geregelter Einsatz zur Entstickung ist daher mit diesem Rückstand nur sehr schwer möglich.

In herkömmlichen Verfahren zur Entstickung von Abgasen müssen somit zumeist Reinsubstanzen als Entstickungsmittel zugekauft werden, was sich auf die Kosten des Verfahrens negativ auswirkt.

Die vorliegende Erfindung stellt sich demgegenüber zur Aufgabe, einen kostengünstig erhältlichen Reststoff, der Ammoniak zu Zwecken der Entstickung abgeben kann, in einem Entstickungsverfahren einzusetzen.

Diese Aufgabe wird mit der erfindungsgemäßen Verwendung eines aus einem Entschwefelungsverfahren stammenden, Ammoniak abgebenden Reststoffes zur Entstickung von Verbrennungsabgasen gelöst.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Rückstände aus Rauchgasentschwefelungsverfahren, wie z.B. dem Walther-Verfahren oder ähnlichen Verfahren, welche Rückstände bislang zumeist in aufwendiger Art und Weise entsorgt werden mussten, als Entstickungsmittel in an sich konventionellen Verfahren zur Entstickung von Abgasen einsetzbar sind.

Der Rückstand aus Rauchgasentschwefelungsanlagen besteht dabei hauptsächlich aus Ammonsulfaten, wobei eine Mischung aus Ammoniumsulfaten, wie z.B. Ammoniumsulfat (NH₄)₂SO₄ und Ammoniumhydrogensulfat (NH₄)HSO₄ vorliegt. Typische Gehalte an Ammoniak liegen bei diesem Rückstand bei 18 Gew.% bis max. knapp 26 Gew.%. Bei erhöhten Temperaturen wird aus diesem Rückstand Ammoniak freigesetzt.

Für - insbesondere Ammonsulfate - enthaltende Rückstände aus der Rauchgasentschwefelung gibt es bislang zumeist keine Verwertungsmöglichkeit. Dieser Reststoff ist als gefährlicher Abfall eingestuft und muß daher aufwendig entsorgt werden. Nur wenn im Entschwefelungsverfahren eine aufwendige Entfernung von Flugasche durchgeführt wird, kann der entsprechend reinere Rückstand gegebenenfalls als Düngestoff verwendet werden.

In Ländern, in denen es - wie z.B. in Österreich - keine Deponien für gefährliche Abfälle gibt, wird der Abfallbesitzer somit zum Export gezwungen. Derzeit werden Entschwefelungsrückstände, z.B. in Deutschland, in teuer zu betreibenden Untertagedeponien abgelagert. Die Transport- und Entsorgungskosten für diesen Reststoff betragen pro Tonne mehrere hundert Euro.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung dieses Reststoffes als Entstickungsmittel können nunmehr zahlreiche Vorteile erzielt werden: Für reinere Rückstände (aus Verfahren, in denen eine Flugaschenentfernung durchgeführt wird) ergibt sich, abgesehen von einer Verwendung als Düngemittel, nunmehr eine alternative Verwendung. Für Rückstände, welche nicht von Flugasche befreit sind, können nicht nur die ökonomischen und ökologischen Nachteile der Entsorgung dieses Reststoffes vermieden werden. Auf der Seite des Betreibers des Entstickungsverfahrens können ebenfalls Kosten eingespart werden, da dieser Reststoff bei weitem kostengünstiger erhältlich ist als beispielsweise reines Ammonsulfat bzw. besser eingesetzt werden kann als der aus der DE 197 52 600 A1 bekannte Reststoff.

Besonders bevorzugt stammt der erfindungsgemäß verwendete Reststoff aus einem Entschwefelungsverfahren im Rahmen der Mineralölverarbeitung.

5 Solche Reststoffe enthalten nämlich - insbesondere wenn keine Flugaschenentfernung durchgeführt wird - größere Mengen an Vanadium, welches aus der Literatur als Katalysator für die Entstickungsreaktionen bekannt ist.

10 Bringt man diesen Reststoff in jene Temperaturzone des VerbrennungsOfens ein, in welcher die Rauchgase eine Temperatur von 300-400°C aufweisen, so wirkt der relativ hohe Vanadiumanteil des Reststoffes als Katalysator für die Entstickungsreaktionen. Grund dafür ist die Oxidation der Vanadiumverbindungen in diesem Temperaturbereich und in Anwesenheit von Sauerstoff zum Vanadiumpentoxid. Weiters vorteilhaft dabei ist, dass das Vanadium als schwer flüchtiges Element nicht über den Abgasweg emittiert wird, sondern im Staub eingebunden und abge-
15 bunden werden kann.

Auch bei Einbringung dieses vanadiumhaltigen Reststoffes in die Temperaturzone bei 750-1100°C wird V_2O_5 gebildet, welches stromabwärts in der Temperaturzone bei 250-400°C
20 wiederum als Katalysator für die Entstickungsreaktion wirksam werden kann.

Vorteilhaft wirkt sich auch der Kohlenstoffgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Reststoffes aus. Der enthaltene Kohlenstoff bringt einerseits durch die Verbrennung zum CO bzw. später zu CO₂ Energie in das System ein, und andererseits wirkt das entstehende CO ebenfalls als Reduktionsmittel für Stickoxide.
25

Der erfindungsgemäß eingesetzte, Ammoniak abgebende Reststoff kann in Form einer wässrigen Lösung, als Suspension oder als Feststoff, z.B. in Form von Pellets, eingesetzt werden.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Ammoniak abgebende Reststoff in Mischung mit einem anderen Ammoniak abgebenden Stoff, z.B. Harnstoff oder Fotowasser, eingesetzt. Bei diesem weiteren, Ammoniak abgebenden Stoff kann es sich wiederum um einen Reststoff aus der chemischen Industrie oder Hüttenindustrie oder um ein frisch zugekauftes Entstickungsmittel handeln.

35 Bevorzugt wird der erfindungsgemäß verwendete Reststoff zur Entstickung von Verbrennungsabgasen aus kalorischen Brennanlagen oder Brennanlagen der Baustoffindustrie, insbesondere einer Anlage zur Herstellung von Zement, eingesetzt.

40 Der Ammoniak abgebende Reststoff kann auf an sich bekannte Weise in Form einer wässrigen Lösung, einer Suspension oder als Feststoff, und gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Entstickungsmitteln, in die 750-1100°C heißen Rauchgase eingedüst werden.

Bei diesen Temperaturen zersetzen sich die im Reststoff enthaltenen Ammonsulfate, wobei NH₃ und SO₂ frei werden. Das entstehende NH₃ reduziert die Stickoxide.
45

Bringt man den Reststoff auf diese Weise beispielsweise in die Kalzinierungszone bei der Zementherstellung ein, so werden bei den vorliegenden Temperaturen in dieser Zone die Stickstoffoxide reduziert. Das frei werdende SO₂ reagiert mit dem entsäuerten Kalkstein, welcher in dieser Zone reichlich vorhanden ist, zu CaSO₄ und wird in den Zement eingebunden.
50

CaSO₄ wird üblicherweise bei allen Normzementen zur Erstarrungsregelung in einer auf die Mahlfineinheit abgestimmten Menge zugegeben. Durch die aufgrund der erfindungsgemäßen Verwendung des Ammoniak abgebenden Reststoffes resultierende Zugabe von Ammonsulfat kann nunmehr auch die Menge an zuzugebendem Naturgips reduziert werden. Damit können
55 nicht nur Kosten für Naturgips, sondern auch die Kosten für die Aufbereitung desselben einge-

spart werden. Im Vergleich zur Lehre der DE 41 231 55 kann hier somit der gebrannte Kalk, welcher im Zuge des Zementherstellungsverfahrens anfällt, zur SO₂-Einbindung genutzt werden.

5 Das in der Hochtemperaturzone noch nicht umgesetzte NH₃ kann in einem optionalen nachfolgenden katalytischen System zur weiteren Entstickung genutzt werden. Beim Katalysator kann es sich um einen Festbettkatalysator in „high dust“-Schaltung oder um einen feinkörnigen Katalysator, der dem Abgas zugegeben wird, handeln. Dadurch kann nicht umgesetzter Ammoniak aus der nicht katalytischen Stufe genutzt werden.

10

Der erfindungsgemäß verwendete Reststoff kann auch in die katalytische Zone des Entstickungsverfahrens (also bei 300-400°C) eingebracht werden.

15

Patentansprüche:

1. Verwendung eines aus einem Entschwefelungsverfahren stammenden, Ammoniak abgebenden Reststoffes zur Entstickung von Verbrennungsabgasen.
- 20 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff eine Mischung von Ammoniumsulfaten, insbesondere Ammoniumsulfat (NH₄)₂SO₄ und Ammoniumhydrogensulfat (NH₄)HSO₄, enthält.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff aus einem Entschwefelungsverfahren im Rahmen der Mineralölverarbeitung stammt.
- 25 4. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff in Form einer wässrigen Lösung, als Suspension oder in Form von Pellets eingesetzt wird.
- 30 5. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff in Mischung mit einem anderen Ammoniak abgebenden Stoff eingesetzt wird.
- 35 6. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff den Verbrennungsabgasen in der Temperaturzone von 750-1100°C zugeführt wird.
- 40 7. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ammoniak abgebende Reststoff den Verbrennungsabgasen in der Temperaturzone von 300-400°C zugeführt wird.
- 45 8. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Entstickung von Verbrennungsabgasen aus kalorischen Brennanlagen oder Brennanlagen der Baustoffindustrie, insbesondere einer Anlage zur Herstellung von Zement.

50

Keine Zeichnung