



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 461 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3308/82

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **B01D 53/34**  
C01F 11/46

(22) Anmeldetag: 3. 9.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1987

(45) Ausgabetag: 25.10.1991

(30) Priorität:

5. 9.1981 DE 3135200 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS2708984 US-PS4197278 DE-OS3015977  
J.CERAMIC ASSOC. JAPAN, 64(1956)  
ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 15, NR. 3, MÄRZ  
1981 327-332.  
RÖMPPS CHEMIE-LEXIKON 7. AUFL. 1972, BD.I, S 484-485.

(73) Patentinhaber:

L. & C. STEINMÜLLER GMBH  
GUMMERSBACH (DE).

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ENDPRODUKTEN AUS DER RAUCHGASENTSCHWEFELUNG

(57) Verfahren zur Behandlung von Endprodukten aus der Rauchgasentschwefelung der Rauchgase einer Feuerung, die durch Absorption der Schwefeloxide mit einem kalkhaltigen, feinkörnigen Absorptionsmittel unter Erzeugung trockener Entschwefelungsprodukte durchgeführt wird, wobei aus dem zu entschwefelnden Rauchgas vor der Entschwefelung die mitgeführte Flugasche gegebenenfalls teilweise abgeschieden wird, und wobei die erhaltenen Endprodukte der Rauchgasentschwefelung aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-% Flugasche und 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise Calciumsulfitthalbhydrat und/oder Calciumsulfit und/oder Calciumsulfatdihydrat und/oder Calciumsulfitthalbhydrat und/oder Calciumsulfat sowie Resten des Absorptionsmittels bestehen, und wobei in einer der Erzeugung der Rauchgasentschwefelungsendprodukte nachgeschalteten Behandlung die im Endprodukte enthaltenen Calciumsulfitanteile durch eine trockene Oxydation mit Luft bei Temperaturen von nicht mehr als 800 °C oxydiert werden. Die Oxydation wird in einem gesonderten Reaktor durchgeführt. Die Verweilzeit des Gutes im Reaktor ist dabei von der Prozeßtemperatur abhängig. Der durch die Reaktionswärme nicht gedeckte Wärmebedarf erfolgt durch Zufuhr von heißer Verbrennungsluft und/oder Rauchgas aus der Feuerung. Die Verwendung eines von der Feuerung unabhängigen Reaktors ermöglicht es, die Verweilzeit des calciumsulfitthalbhaltigen Gemisches in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur einzustellen.

AT 393 461 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Endprodukten aus der Rauchgasentschwefelung der Rauchgase einer Feuerung, die durch Absorption der Schwefeloxide mit einem kalkhaltigen, feinkörnigen Absorptionsmittel unter Erzeugung trockener Entschwefelungsprodukte durchgeführt wird, wobei aus dem zu entschwefelnden Rauchgas vor der Entschwefelung die mitgeführte Flugasche gegebenenfalls teilweise abgeschieden wird, und wobei die erhaltenen Endprodukte der Rauchgasentschwefelung aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-% Flugasche und 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise Calciumsulfithalhydrat und/oder Calciumsulfit und/oder Calciumsulfatdihydrat und/oder Calciumsulfathalhydrat und/oder Calciumsulfat sowie Resten des Absorptionsmittels bestehen, und wobei in einer der Erzeugung der Rauchgasentschwefelungsendprodukte nachgeschalteten Behandlung die im Endprodukt enthaltenen Calciumsulfitanteile durch eine trockene Oxidation mit Luft bei Temperaturen von nicht mehr als 800 °C oxidiert werden.

Bei der Behandlung von Rauchgasen, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen, sind im Hinblick auf die Verschärfung der Bestimmungen zur Reinhaltung der Luft Maßnahmen zu treffen, die den Schwefelgehalt derartiger Rauchgase herabsetzen. Die Behandlung der Rauchgase kann in bekannter Weise so erfolgen, daß die Abscheidung der Schwefeloxide in einem Sprühtrockner oder Reaktor erfolgt.

Bei diesem Verfahren der Rauchgasentschwefelung fallen trockene Endprodukte an, die in der Regel ein Gemisch aus Flugasche, calciumhaltigen Reaktionsprodukten und Resten des calciumhaltigen Absorptionsmittels enthalten. Die Flugasche kann dabei ganz oder teilweise vor dem Entschwefelungsprozeß separat abgeschieden und entweder getrennt oder gemeinsam mit den Entschwefelungsendprodukten entsorgt werden.

Die Weiterverwendung solcher Endprodukte mit hohen Sulfitgehalten in der Baustoffindustrie ist derzeit noch sehr begrenzt, so daß der weitaus überwiegende Teil deponiert werden muß.

Dabei stellt das im Endprodukt enthaltene Calciumsulfit ein besonderes Problem dar, in dem es in bekannter Weise durch Oxidation zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Gips) besonders in feuchter Atmosphäre den Sickerwässern Sauerstoff entzieht und so zu einer Beeinträchtigung der Grundwasserqualität führen kann.

Weiterhin ist bekannt, daß durch Erhitzen von Calciumsulfithalhydrat zwischen zirka 385 °C und 410 °C das Calciumsulfitanhydrit  $\text{CaSO}_3$  entsteht, daß aber gleichzeitig ab 400 °C eine Oxidation zu  $\text{CaSO}_4$  (Gips-Anhydrit) stattfindet, die exotherm verläuft.

Bekannt und auch großtechnisch bereits realisiert ist die Oxidation von Calciumsulfithalhydrat zu Gips-Dihydrat bei der "nassen" Rauchgasentschwefelung, wobei z. B. Luft in die Suspension eingebracht wird und zusätzlich der pH-Wert auf einen für die Oxidation geeigneten pH-Wert abgesenkt werden muß.

Dieses Verfahren ließe sich zwar auf das hier vorliegende trockene Endprodukt anwenden, jedoch müßte dazu das trockene Endprodukt in Wasser suspendiert, durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen geeigneten pH-Wert gebracht und nach der Oxidation wieder entwässert werden. Dies erfordert einen außerordentlich hohen apparativen Aufwand und erhöhte Betriebskosten infolge des Schwefelsäureverbrauchs.

Zusätzlich geht durch das Anmachen mit Wasser ein Teil der latent hydraulischen (oder puzzolanischen) Eigenschaften der Flugasche verloren, wodurch einerseits die Verwendbarkeit auf dem Baustoffsektor weiter eingeschränkt wird, andererseits aber für die Deponierung relevante Eigenschaften (wie z. B. Wasserpermeabilität, Auslaugverhalten) verschlechtert werden.

In der DE-OS 30 15 977 ist ein Verfahren zur trockenen Chemisorption von  $\text{SO}_2$  und ähnlichen Schadstoffen beschrieben, wobei das  $\text{SO}_2$  in einer Chemisorptionsstrecke, die hinter der Feuerungsanlage angeordnet ist, mittels z. B. Kalkstaub als Additiv soweit wie möglich entfernt werden soll. Hinter der chemischen Reaktionsstrecke sind drei Tuchfilter angeordnet, um das Reaktionsprodukt der Chemisorption abzuscheiden. Das abgeschiedene Produkt bestehend aus überwiegend  $\text{CaSO}_3$  und zu einem geringen Teil aus  $\text{CaSO}_4$ , wird dann in den Feuerungsbereich zurückgeführt, in dem genug Luftüberschuß vorhanden ist und eine Temperatur von nicht wesentlich mehr als 800 °C herrscht. Durch diese Rückführung des Gemisches aus Sulfit und Sulfat in den Feuerungsbereich soll eine Oxidation von  $\text{CaSO}_3$  zu  $\text{CaSO}_4$  stattfinden.

Da ein gesonderter Reaktor für die Oxidation nicht vorhanden ist und die Verweilzeit der Kalziumsulfid-Teilchen im Feuerungsbereich allein durch den Verbrennungsablauf und die Strömungsgeschwindigkeit der Rauchgase bestimmt wird, ist anzunehmen, daß die Verweilzeit bei Einführung in die Feuerungszone der Vorrichtung gemäß der DE-OS 30 15 977 für den Ablauf der Oxidationsreaktion nicht ausreicht. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß bei Einführung des Gemisches aus Sulfit und Sulfat in den Feuerungsbereich in erheblichem Umfang Anbackungen an den dort installierten Heizflächen auftreten.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, bei dem einerseits die Bedingungen für den Ablauf der Oxidationsreaktion optimal sind und andererseits Anbackungen an den Heizflächen vermieden werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Oxidation in einem gesonderten Reaktor mit von der Prozeßtemperatur abhängigen Verweilzeit durchgeführt wird und der nicht durch die Reaktionswärme der Oxidation gedeckte Wärmebedarf durch Zufuhr von heißer Verbrennungsluft und/oder Rauchgas der Feuerung erfolgt, wobei die Reaktionstemperatur 400 °C nicht unterschreitet.

Vorzugsweise wird die trockene Oxidation bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C durchgeführt. Die Verwendung eines von der Feuerung unabhängigen Reaktors ermöglicht es, die Verweilzeit des kalziumhaltigen

Gemisches in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur einzustellen. Auch kann der für die Oxidation erforderliche Luftüberschuß bei einem gesonderten Reaktor sicher eingestellt werden. Für die Durchführung des Verfahrens können Apparate eingesetzt werden, wie sie bereits in bekannten Industriezweigen (z. B. Bindemittelindustrie) zur Trocknung, Dehydratation oder Calcinierung zur Anwendung kommen.

5 Um die Energiekosten so niedrig wie möglich zu halten, kann entsprechend den in den Fig. 1 bis 3 beispielhaft dargestellten Möglichkeiten ein Teil des Flugstaubes vor der Entschwefelung getrennt abgeschieden und so die zu erhaltende Materialmenge reduziert werden.

Sehr wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist die Tatsache, daß die Oxidation von  $\text{CaSO}_3$  zu  $\text{CaSO}_4$  eine exotherme Reaktion ist. Ein wesentlicher Teil des Energiebedarfs wird durch diese Reaktionswärme (zirka 250 kJ/Mol) gedeckt. Je nach Flugstaubanteil und Wärmeverlust des verwendeten Reaktors ist noch Wärme zuzuführen. Diese Wärme wird wie oben erwähnt durch heiße Verbrennungsluft und/oder Rauchgas der Feuerung eingebracht.

Die Vorteile des vorgeschlagenen Verfahrens erstrecken sich sowohl auf die Verfahrenstechnik der Calciumsulfitorxidation als auch auf die Eigenschaften der daraus resultierenden Endprodukte.

15 Bei diesem Vorschlag müssen - neben einem geringen apparativen Aufwand - keine weiteren Additive (z. B. zur pH-Wert-Regulierung) eingebracht werden.

Daraus resultieren im Vergleich zu Verfahren, die mit einer Suspension arbeiten, geringe Betriebskosten. Durch den einfachen Aufbau und das ebenso einfache Verfahrensprinzip der Oxidation ist zudem eine hohe Verfügbarkeit gegeben. Das vorgeschlagene Verfahren arbeitet abwasserfrei.

20 Im Hinblick auf die zur Deponierung relevanten Eigenschaften der Endprodukte, liegt der Vorteil vor allem in der Reduzierung des Calciumsulfitanteiles zugunsten des Gips-Anhydrits und damit in der Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs.

Gleichzeitig wird durch das Verfahren im Endprodukt ein Festigkeitsträger gebildet, da der Gips-Anhydrit, wie er in der vorgeschlagenen Weise entsteht, selbständig zu Gips-Dihydrat rehydratisieren und damit abbinden kann, während Calciumsulfat sich in dieser Beziehung als Inertstoff verhält.

25 Durch die Reduzierung des Calciumsulfitanteiles im Endprodukt wird schließlich die mögliche Weiterverwertbarkeit für die Bauindustrie in solche Baustoffe erreicht, wo sich ein erhöhter Anteil an Calciumsulfat störend bemerkbar macht.

30

## PATENTANSPRÜCHE

35

1. Verfahren zur Behandlung von Endprodukten aus der Rauchgasentschwefelung der Rauchgase einer Feuerung, die durch Absorption der Schwefeloxide mit einem kalkhaltigen, feinkörnigen Absorptionsmittel unter Erzeugung trockener Entschwefelungsprodukte durchgeführt wird, wobei aus dem zu entschwefelnden Rauchgas vor der Entschwefelung die mitgeführte Flugasche gegebenenfalls teilweise abgeschieden wird, und wobei die erhaltenen Endprodukte der Rauchgasentschwefelung aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-% Flugasche und 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-% der Summe der Entschwefelungsprodukte, vorzugsweise Calciumsulfithalhydrat und/oder Calciumsulfat und/oder Calciumsulfatdihydrat und/oder Calciumsulfathalhydrat und/oder Calciumsulfat sowie Resten des Absorptionsmittels bestehen, und wobei in einer der Erzeugung der Rauchgasentschwefelungsendprodukte nachgeschalteten Behandlung die im Endprodukt enthaltenen Calciumsulfitanteile durch eine trockene Oxidation mit Luft bei Temperaturen von nicht mehr als 800 °C oxidiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation in einem gesonderten Reaktor mit von der Prozeßtemperatur abhängiger Verweilzeit durchgeführt wird, und der nicht durch die Reaktionswärme gedeckte Wärmebedarf durch Zufuhr von heißer Verbrennungsluft und/oder Rauchgas der Feuerung erfolgt, wobei die Reaktionstemperatur 400 °C nicht unterschreitet.

50

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die trockene Oxidation bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C durchgeführt wird.

55

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

