



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **92890156.0**

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

㉔ Anmeldetag : **25.06.92**

③① Priorität : **28.06.91 AT 1299/91**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.02.93 Patentblatt 93/05

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL PT SE

⑦① Anmelder : **VOEST-ALPINE STAHL Donawitz GmbH**
Kerpelystrasse 199
A-8700 Leoben-Donawitz (AT)

⑦① Anmelder : **VOEST-ALPINE STAHL Aktiengesellschaft**
Turmstrasse 41
A-4020 Linz (AT)

⑦② Erfinder : **Derler, Harald, Dipl.-Ing.**
Turmstrasse 3/b
A-8700 Leoben (AT)
Erfinder : **Schöllnhammer, Heinz**
Lerchenfeldgasse 5A
A-8700 Leoben (AT)
Erfinder : **Sulzbacher, Horst, Dipl.-Ing.**
Dirnböckweg 5
A-8700 Leoben (AT)
Erfinder : **Trimmel, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Schwayerstrasse 14
A-4020 Linz (AT)
Erfinder : **Schiefer, Kurt**
Kärntnerstrasse 312
A-8700 Leoben (AT)

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

⑤④ **Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei Sinterprozessen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhaltiges Gemisch, insbesondere ein Koksbed, gezündet wird und 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, wird zwischen Sinterrost und die zu sinternde Rohmischung ein Rostbelag aus körnigem Material aufgebracht, welches mit Kalkstein oder gebranntem Kalk angereichert oder mit Kalkhydrat getränkt und rolliert wurde.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhaltiges Gemisch, insbesondere ein Koksbett, gezündet wird und der porenreiche Brennstoffanteil, insbesondere der Koks, des Gemisches vor der Aufgabe des brennstoffhaltigen Gemisches mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rolliert oder mit einer Aufschlammung von Kalkhydrat getränkt wird.

5 Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist in der AT-PS 393 095 beschrieben.

Das bekannte Verfahren zielte darauf ab, ohne Vergrößerung der Menge an zu verhaltendem, mit Schadstoffen angereicherten Material eine Verringerung der Schadstoffemission, insbesondere eine nahezu vollständige Entschwefelung der Abgase ohne aufwendige Rauchgasentschwefelung, zu bieten. Durch das Rollieren mit Kalkhydrat bzw. Tränken des porenreichen Brennstoffanteiles mit einer Aufschlammung des Kalkhydrats wurde bei der vorgeschlagenen Verfahrensweise überraschenderweise gefunden, daß die genannten
10 Zusätze zum porenreichen Brennstoffanteil, insbesondere Koks, einen positiven Einfluß auf die Zündtemperatur aufweisen. Überraschenderweise konnte mit der bekannten Verfahrensweise bei Verwendung von trockenem Kalkhydrat die Zündtemperatur des Kokes nahezu unverändert aufrechterhalten werden, wobei bei Verwendung von Aufschlämmungen von Kalkhydrat die Zündtemperatur des vorbehandelten Kokes sogar gesenkt werden konnte. Mit dem bekannten Verfahren wurde insbesondere bei Einsatz von 5 bis 30 Gew.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine wirkungsvolle Entschwefelung mit einer Schwefeleinbindung von über 90% erzielt. Ein nicht unerheblicher Teil des auf diese Weise abgebundenen Schwefels wurde im Fertigsinter eingebunden.

Während somit die bereits vorgeschlagene Kalkbehandlung des Sinterkokes zu einer deutlichen Erhöhung der Schwefeleinbindung im Fertigsinter führt, ist es aus der EP-A1 39 305 bereits bekanntgeworden, eine
20 Verringerung der Schadstoffemission durch Verwendung eines speziellen Rostbelages zu erzielen. Bei dem aus der EP-A1 39 305 bekanntgewordenen Verfahren wurde hiebei eine Zwischenschicht vorgeschlagen, welche aus körnigem Material besteht, welches in der Lage sein soll, Schadstoffe zu entfernen. Auch dieses bekannte körnige Sorptionsmaterial wurde zur signifikanten Schadstoffemission befeuchtet, wobei hier die besten Effekte mit basischen Aufschlämmungen bzw. Flüssigkeiten erzielt wurden. Als basische Aufschlammung wurde bei diesem Verfahren bevorzugt Kalkmilch verwendet, wobei als Schichtdicke für den Rostbelag bei einer
25 Schütthöhe der Sintermischung Werte zwischen 2,5 und 15 cm vorgeschlagen wurden, um eine wirkungsvolle Entschwefelung zu erzielen. Insbesondere bei höherer Schichtdicke ergibt sich hiebei eine relativ große Menge an schwefelhaltigem Abfallprodukt.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß bei weiterer deutlicher Erhöhung der Schwefeleinbindung und wesentlicher Reduktion der SO_2 -Emission im Sinterabgas auch andere Schadstoffe, wie insbesondere die Chlor- und die Fluoremissionen, im Sinterabgas sowie der NO_x -Ausstoß wesentlich reduziert werden. Weiters zielt die Erfindung darauf ab, eine derartige Reduktion der Schadstoffe im Sinterabgas bei möglichst geringen Mengen an mit Schadstoffen belasteten, festen Abfallstoffen zu erzielen. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht die Erfindung im wesentlichen darin, daß
35 ausgehend von einem Verfahren der eingangs genannten Art zwischen Sinterrost und die zu sinternde Rohmischung ein Rostbelag aus körnigem Material aufgebracht wird, welches mit Kalkstein oder gebranntem Kalk angereichert oder mit Kalkhydrat getränkt und rolliert wurde. Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß bei einer kombinierten Verwendung von vorbehandeltem Sinterbrennstoff und gegenüber bekannten Rostbelägen mit Kalk, Kalkstein oder Kalkhydrat angereicherten Rostbelägen die Schwefelaufnahme des Rostbelages gegenüber der isolierten Verwendung von vorbehandelten Rostbelägen nahezu verzehnfacht werden kann, wodurch mit einer geringen Schichtstärke eines derartigen Rostbelages das Auslangen gefunden werden kann. Bei der kombinierten Anwendung von vorbehandeltem Koks und vorbehandeltem Rostbelag hat sich gezeigt, daß die Durchsatzleistung der Sinteranlage um bis zu 30% erhöht werden kann, wobei dies in erster Linie auf die Verwendung des kalkbehandelten Sinterkokes zurückgeführt wird. Gleichzeitig führt die kombinierte Verwendung von kalkbehandeltem Sinterkoks und kalkbehandeltem Rostbelag zu einer weiteren Verringerung der SO_2 -Emission im Sinterabgas bei gleichzeitiger deutlicher Reduktion der Chlor- und Fluoremissionen im Sinterabgas und bei einer Reduktion des NO_x -Ausstoßes um etwa ein Drittel. Die Verbesserung der Abgaswerte wird hiebei gleichzeitig mit einer merklichen Leistungssteigerung am Sinterband erzielt. Neben einem Tränken mit Kalkhydrat bzw. einem Rollieren hat es sich dabei überraschenderweise herausgestellt, daß
40 auch ein wesentlich kostengünstigeres einfaches Vermischen mit Kalkstein oder gebranntem Kalk bereits wesentliche Verbesserungen mit sich bringt. Neben einer Anreicherung des als Rostbelag eingesetzten körnigen Materials durch Beimengen von Kalkstein oder gebranntem Kalk können in diesem Zusammenhang mit Vorteil aber auch natürlich, mit freiem CaO angereicherte Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, wobei es einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht so vorzugehen, daß als Rostbelag eisenreiche Mineralien mit hohem Anteil an freiem CaO , wie z.B. Siderit oder Ankerit, eingesetzt werden.
45

In besonders vorteilhafter Weise kann anstelle des kostenaufwendigen Tränkens und Rollierens mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 oder CaO -Staub aus der Kalkindustrie beigemischt werden, wobei im Falle der Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. Kalkhydrat ein besonders vorteilhafter Rostbelag dadurch erzielt werden kann, daß Fertig-

sinter mit Kalkhydrat rolliert und mit Wasser befeuchtet als Rostbelag eingesetzt wird.

Während für die bekannte Vorbehandlung des Brennstoffanteiles, und insbesondere für das Tränken und Rollieren des Kokes mit Ca(OH)_2 Mengen von etwa 30 Gew.-%, bezogen auf den Sinterbrennstoff, eingesetzt werden, genügt es für die Behandlung des Rostbelages so vorzugehen, daß ein Rostbelag mit 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere etwa 10 Gew.-%, Ca(OH)_2 eingesetzt wird. Besonders günstige Werte in bezug auf die Verringerung der Abgasbelastung und die Verringerung des mit Schwefel belasteten Feststoffanteiles lassen sich dadurch erzielen, daß der Koks für das zu sinternde Material in einer Menge von 7,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 8,5 Gew.-%, mit Kalkhydrat behandeltem Koks, bezogen auf das zu sinternde Material, eingesetzt wird, wobei vorzugsweise die Menge von aufgebrachtem Ca(OH)_2 in Koks und Rostbelag im Verhältnis von 1:1 bis 4:1, vorzugsweise 3:1, gewählt wird. Unter Einhaltung der genannten Bedingungen wurde der Schwefelanteil im Fertigsinter größenordnungsmäßig von 0,01 auf bis zu 0,03 Gew.-% angehoben, was für die weitere Verwendung des Fertigsinters ohne nennenswerte Nachteile ist. Gleichzeitig wurde die SO_2 -Menge im Abgas gegenüber unbehandeltem Koks und unbehandeltem Rostbelag von 650 auf etwa 350 mg/Nm^3 gesenkt. Schließlich konnte eine Reduktion von Chlorabgas von 30 mg/Nm^3 bei Verwendung von unbehandeltem Koks und unbehandeltem Rostbelag auf etwa 8 mg/Nm^3 und im Falle von Fluor von etwa 5 mg/Nm^3 auf 3 mg/Nm^3 erzielt werden. Die NO_x -Emission konnte, wie bereits erwähnt, um wenigstens ein Drittel gesenkt werden.

Die durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung erzielbaren Vorteile werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Einsatzparameter	S im Fertigsinter sinter [%]	Chlor mg/Nm^3 Abgas	Fluor mg/Nm^3 Abgas	SO_2 mg/Nm^3 Abgas
kalkbehandelter Koks kalkbehandelter Rostbelag	0,033	8	3	380
kalkbehandelter Koks Siderit als Rostbelag	0,023			480
unbehandelter Koks kalkbehandelter Rostbelag	0,02			520
unbehandelter Kosks unbehandelter Rostbelag	0,013	30	5	650

Unter den Verfahrensbedingungen wurde eine Leistungssteigerung gegenüber unbehandeltem Koks und unbehandeltem Rostbelag von über 30% festgestellt. Die Schwefelaufnahmekapazität des Fertigsinters wurde bereits durch Verwendung von kalkbehandeltem Koks deutlich erhöht. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung kommt es bei einer Verdoppelung des Schwefelgehaltes im Sinter sowie zu einer 8- bis 10-fachen Erhöhung des Schwefelgehaltes im kalkangereicherten Rostbelag. In Kombination ergibt sich somit, daß der SO_2 -Ausstoß im Abgas bei vergleichbaren Voraussetzungen wesentlich herabgesetzt wird. Eine Erhöhung der Schwefeleinbindung von 0,01 auf 0,02 Gew.-% Schwefel im Fertigsinter bringt bei einer Erzeugung von beispielsweise 170 t/h eine Reduzierung des SO_2 -Ausstoßes um ca. 130 mg/Nm^3 mit sich. Durch die wesentlich deutlichere Erhöhung der Schwefelaufnahme des Rostbelages von 0,01 auf 0,1 Gew.-% wird im wesentlichen nochmals ein ähnlicher Beitrag zur Verringerung der SO_2 -Belastung erzielt, so daß eine Gesamtverringerung des SO_2 im Abgas von weit über 250 mg/Nm^3 ohne weiteres erzielt werden kann. Die Fluor- und Chlorwerte im Abgas konnten in allen Fällen unter die zulässigen Höchstgrenzen gesenkt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung von Schadstoffemissionen bei Sinterprozessen, bei welchen ein brennstoffhaltiges Gemisch, insbesondere ein Koksbett, gezündet wird und 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, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Sinterrost und die zu sinternde Rohmischung ein Rostbelag aus körnigem Material aufgebracht wird, welches mit Kalkstein oder gebranntem Kalk angereichert oder mit Kalkhydrat getränkt und rolliert wurde.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Rostbelag eisenreiche Mineralien mit hohem Anteil an freiem CaO , wie z.B. Siderit oder Ankerit, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Fertigsinter mit Kalkhydrat rolliert und mit Wasser befeuchtet als Rostbelag eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rostbelag mit 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere etwa 10 Gew.-%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Koks für das zu sinternde Material in einer Menge von 7,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 8,5 Gew.-%, mit Kalkhydrat behandeltem Koks bezogen auf das zu sinternde Material eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge von aufgebrachtem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Koks und Rostbelag im Verhältnis von 1:1 bis 4:1, vorzugsweise 3:1, gewählt wird.