



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 11 476 T2 2007.04.26**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 354 167 B1**

(51) Int Cl.⁸: **F23G 5/48 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 11 476.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/SE02/00129**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 716 518.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/059526**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.04.2007**

(30) Unionspriorität:
0100220 26.01.2001 SE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Vattenfall AB, Stockholm, SE

(72) Erfinder:
**ANDERSSON, Christer, S-810 64 Karlholmsbruk,
SE**

(74) Vertreter:
Wächtershäuser und Kollegen, 80333 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER WÄRMEERZEUGUNGSANLAGE ZUR VERBRENNUNG VON
CHLOR ENTHALTENDEN BRENNSTOFFEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Wärmeerzeugungsanlage der Art, die aufweist: eine Kammer zur Verbrennung von Chlor-enthaltenden Brennstoffen und einen mit dieser Kammer verbundenen Kanal, worin eine Vielzahl von auf einander folgenden Wärmeübertragungsvorrichtungen angeordnet sind, durch die Fluide, wie z.B. Dampf, Wasser oder Luft, hindurchströmen können, um durch heißes Verbrennungsgas, das durch den Kanal in der Richtung von der Verbrennungskammer zum Auslass strömt, erwärmt zu werden, wobei das Verbrennungsgas durch Zugabe eines Schwefelenthaltenden Additivs konditioniert wird, das in den Verbrennungsgasstrom in einem Kanalabschnitt eingespritzt wird, der einerseits stromabwärts von einer Verbrennungszone liegt, in dem im wesentlichen der gesamte Brennstoff verbrannt wird, und andererseits stromaufwärts und in einem Abstand von der Wärmeübertragungsvorrichtung, die stromabwärts von der Verbrennungszone positioniert ist und als erstes vom Verbrennungsgas getroffen wird, und wobei das Additiv nach seinem Eintreten in den Verbrennungsgasstrom den Zweck hat, während seines Weges zur ersten Wärmeübertragungsvorrichtung insbesondere gasförmige im Verbrennungsgas vorhandene alkalische Chloride, zu sulfatieren, um die Chlor-induzierte Korrosion der Wärmeübertragungsvorrichtungen zu verringern.

Stand der Technik

[0002] Aus der US 4 043 768 ist es bereits bekannt, ein Schwefel-enthaltendes Additiv zu der Art von Verbrennungsgas zuzugeben, das durch Verbrennung von Kohle mit verschiedenem Schwefelgehalt erhalten wird. Als bevorzugte Additive werden fein pulverisiertes Ammoniumsulfat oder Ammoniumbisulfat genannt, die in das Verbrennungsgas eingeführt werden sollen, wenn dieses eine Temperatur innerhalb eines Bereiches von 590 bis 900°C aufweist. Die primäre Aufgabe der Zugabe des Schwefel-enthaltenden Additivs ist es, die Effizienz eines elektrostatischen Staubseparators zu verbessern. Somit ist das, was die Basis der in US 4 043 768 beschriebenen Technik bildet, die Erkenntnis, dass der Staubseparator effizienter beim Verbrennen von Kohlen mit einem relativ hohen Schwefelgehalt (3 bis 5% Schwefel) arbeitet, und zwar als Folge des Brennstoffs, der einen Widerstand der Brenngasteilchen von 10^9 bis 10^{10} Ω cm bereitstellt, während Kohle mit einem geringen Schwefelgehalt (1%) einen beträchtlich höheren Widerstand (10^{13} Ω cm) der Teilchen ergibt, und deshalb eine beträchtlich geringere Ausfällungskapazität von Staubseparatoren. Durch Zugabe geeigneter Mengen an Schwefel-enthaltendem Additiv kann der Widerstand der Brenngasteilchen beim Verbrennen von Kohle mit einem geringen Schwefelgehalt optimiert werden; alles mit dem Zweck, eine gute Staubabtrennung zu erreichen. In der beschriebenen Anlage ist der Staubseparator unmittelbar stromaufwärts vom Brenngasauslass oder – kamin angeordnet, aber stromabwärts von einer Vielzahl von Wärmeübertragungsvorrichtungen, wie z.B. einem zweiten Überhitzer, einem wiedererhitzenden Überhitzer, einem sogenannten "Ballsaal (ball room)", einem primären Überhitzer, einem Heizgasvorwärmer und einem Luftvorerhitzer. In der bevorzugten Ausführungsform, die in US 4 043 768 beschrieben wird, wird das Schwefel-enthaltende Additiv an einer Position stromaufwärts vom Staubseparator eingeführt, aber stromabwärts von einer Zahl wärmeübertragender Vorrichtungen. Genauer gesagt ist es bevorzugt, dass das Additiv in einen Abschnitt eingespritzt wird, der zwischen dem Einlass zum sogenannten "Ballsaal" und dem primären Überhitzer liegt, wo die Temperatur innerhalb des Bereiches von 900 bis 950°C liegt.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Feste Brennstoffe in Form von Bio- und Abfallbrennstoffen werden immer mehr zu einer zunehmend anerkannten Energiequelle für eine kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung, u.a. als Folge davon, dass solche Brennstoffe langfristig verfügbar sind und eine energieeffiziente Verbrennung liefern. Die Kategorie von Biobrennstoffen umfasst u.a. Holzschnitzel, Rinde, Stroh, Sägemehl, Schwarzlauge und dergleichen, während Abfallbrennstoffe, z.B. sortierten Hausmüll, Industriemüll, Holzabfälle, Schlamm, enthalten. Grundsätzlich sollte erkannt werden, dass Abfallbrennstoffe solche Materialien sind, die bereits für einen anderen Zweck verwendet wurden, während Biobrennstoffe solche Pflanzenmaterialien sind, die aus der Natur ohne anderen Zweck als den der Herstellung von Energie verwendet werden.

[0004] Obwohl Bio- und Abfallbrennstoffe in großem Ausmaß betrieblich verwendet wurden, haben sich solche Brennstoffe jedoch in einigen Aspekten als beträchtlich schwieriger zu verbrennen erwiesen als Kohle. Unter anderem ist dies der Tatsache zuzuschreiben, dass die Asche der Bio- und Abfallbrennstoffe eine verschiedene Zusammensetzung und verschiedene Schmelzeigenschaften als die Asche von Kohle aufweist. Eines der teuersten Probleme ist die Korrosion und Aschenablagerung an den Überhitzerrohren und anderen Teilen, die in den Wärmeübertragungsvorrichtungen der Anlagen vorhanden sind. Es wurde deshalb in einer Vielzahl

von Wärmeerzeugungsanlagen nach wenigen Jahren Betriebsdauer mit 100% Biobrennstoffen eine schwere Hochtemperatur-Korrosion festgestellt. Bei der Holzverbrennung beginnt die Korrosion bei Dampftemperaturen im Überhitzer von ca. 480°C und steigt mit der Temperatur auf bis ca. 500 bis 600°C an. Dies entspricht der Dampftemperatur der heißesten Überhitzer in modernen kombinierten Strom- und Wärmekraftanlagen. In der Industrie besteht die Tendenz, Holzabfälle und sortierten Abfall in der Brennstoffmischung zu mischen, was weiter die vorstehend genannten Probleme und das Ausmaß der Korrosion auch an wärmeübertragenden Oberflächen mit einer niedrigeren Materialtemperatur unterstreicht. Für den Fachmann auf diesem Gebiet wird Chlor als Hauptkorrosionsbeschleuniger angesehen. Es wird angenommen, dass das Chlor an die Oberfläche der Überhitzerrohre in Form von Gasphasen-Alkalichlorid (bei Holzbrennstoffen hauptsächlich Kaliumchlorid) geführt wird, alternativ als sehr kleine Aerosole von Alkalichlorid, das stromaufwärts vom Überhitzer gerade kondensiert. An der Rohroberfläche finden Reaktionen zwischen den Alkalichloriden und z.B. Eisenoxid unter Bildung von freiem Chlor statt, das in dieser Form hochkorrosiv ist. Der exakte Mechanismus für die Korrosion ist noch nicht vollständig aufgeklärt, aber es besteht überhaupt kein Zweifel, dass Chlor die zentrale Rolle spielt.

[0005] Durch Fachleute auf diesem Gebiet wurde das Verhältnis Schwefel/Chlor oder das S/Cl-Verhältnis des Brennstoffs als Parameter vorgeschlagen, der das Risiko einer Chlor-induzierten Hochtemperaturkorrosion anzeigt. Es ist bereits bekannt, dass die Zugabe von Schwefel zum Brennstoff die Chlor-induzierte Korrosion bei der Abfallverbrennung verringert. Es wurde angenommen, dass ein S/Cl-Verhältnis von höher als 4 ausreichen würde, damit die Korrosion des Überhitzers annehmbar niedrig wird. Holzbrennstoffe weisen jedoch ein S/Cl-Verhältnis innerhalb eines Bereiches von 1 bis 2 auf, und unsortierter Hausmüll ca. 0,2 bis 1.

[0006] Auch Brennstoffe mit einem relativ hohen S/Cl-Verhältnis können zu Problemen im Hinblick auf Alkalichloride führen, nämlich dann, wenn sie unter Bedingungen verbrannt werden, die bedeuten, dass ein Großteil des Schwefels bereits im Verbrennungsprozess in Form von Sulfatverbindungen gebunden ist. Solche Bedingungen herrschen z.B. vor beim Verbrennen von Kohle in einem Fließbett bei Zugabe von Kalkstein, Dolomit oder anderen Verbindungen, die in der Verbrennungskammer basische Oxide bilden, mit dem Zweck, die Emission von SO₂ zu verringern. Insbesondere bei einer relativ hohen Dosierung oder dem Vorhandensein des Schwefel-bindenden Additivs, um den strikteren Umweltschutzerfordernissen zu entsprechen, trat eine Chlorkorrosion an stromabwärts von der Verbrennungszone gelegenen Überhitzeroberflächen auf.

[0007] Die Hypothese betreffend die Fähigkeit des Schwefels, den Chlorgehalt der Überhitzerablagerungen zu verringern, besteht darin, dass die Alkalichloride des Brennstoffgases in Alkalisulfat überführt werden, bevor sie den Überhitzer erreichen, gemäß der folgenden Summengleichung:



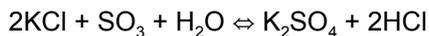
wobei das Gleichgewicht bei Brenngastemperaturen unterhalb von ca. 800°C auf die rechte Seite verschoben ist.

[0008] Testmessungen haben gezeigt, dass eine ziemlich hohe Konzentration an SO₂ im Brenngas erforderlich ist, damit KCl bei Brenngastemperaturen von ca. 700 bis 900°C signifikant verringert wird, was dem Temperaturbereich, in dem die Überhitzer der meisten üblichen Arten von Dampferzeugern betrieben werden, entspricht. Messungen beim Verbrennen von Holzschnitzeln haben z.B. gezeigt, dass ein SO₂-Gehalt, der ca. 50 bis 100 mg S/pro MegaJoule (MJ) Brennstoff entspricht, im Brenngas erforderlich ist, um eine 50%ige Reduktion des Kaliumchloridgehalts im Brenngas vor den Überhitzern zu erreichen. Dies entspricht einem S/Cl-Mol-Verhältnis im Brenngas von ca. 3 bis 10. Der Anstieg des Schwefeldioxid-Gehalts im Brenngas ergibt negative Konsequenzen in Form erhöhter SO₂-Emissionen aus der Anlage (Probleme mit Emissionsregelungs- und Umweltgenehmigungen) und ein erhöhtes Risiko einer Niedertemperaturkorrosion. Der Grund dafür, dass ein solch großer SO₂-Überschuss erforderlich ist, ist der, dass die Reaktion (1) bei der in Frage stehenden Brenngastemperatur kinetisch limitiert ist, und deshalb keine Zeit vorhanden ist, um das Gleichgewicht zu erreichen, bevor das Chlorid den Überhitzer erreicht.

[0009] Die Reaktion (1) ist eine Gesamtreaktion, die eine Vielzahl von Unterstufen enthält. Es wird angenommen, dass eine wichtige Unterstufe ist:



worin M ein Katalysator für die Oxidation ist. Das gebildete Schwefeltrioxid wird weiter mit den Alkalichloriden nach der Gleichung reagieren:



(3)

M kann z.B. Eisenoxid sein. Das Gleichgewicht der Reaktion (2) verschiebt sich bei allen Temperaturen nach rechts. Bei Temperaturen von ca. 700°C ist der Gehalt an SO₂ bzw. SO₃ beim Gleichgewicht (abhängig vom Schwefelgehalt und Sauerstoffgehalt) gleich groß. In Abwesenheit des Katalysators M ist die Reaktion (2) bei Temperaturen unterhalb von 900°C langsam. Im Brenngas ist die Konzentration von M im Verhältnis zu den Gasphasenreaktanten Sauerstoff und Schwefeldioxid normalerweise gering. Als Folge hat gerade ein kleiner Teil des Schwefeldioxids Zeit, um zu Schwefeltrioxid zu oxidieren, bevor die Brenngase die Anlage verlassen. Dies wurde durch Messungen des SO₃-Gehalts im Brenngas bei ca. 150°C bestätigt, was zeigt, dass nur ca. 1 bis 3% des gesamten Schwefeloxid-Gehalts in der Gasphase als SO₃ vorhanden sind.

[0010] Der Zusatz von Schwefel bei der Verbrennung kann auf verschiedene Weise erzielt werden. Die üblichste Methode ist eine Coverbrennung eines Brennstoffs mit einem niedrigen S/Cl-Verhältnis (z.B. Biobrennstoff) mit einem Brennstoff mit hohem Schwefelgehalt, z.B. üblicherweise verwendete Kohlearten oder Torf. Messungen haben jedoch gezeigt, dass der Anteil von Kohle oder Torf relativ hoch (20 bis 50%) sein muss, um eine deutliche Verringerung des Stroms von Alkalichloriden an den Überhitzer zu erzielen. Eine solch große Zumischung von fossilem Brennstoff ist nicht immer mit den externen und internen Umweltschutzbedingungen des Energieerzeugers konsistent und normalerweise nicht von wirtschaftlichem Vorteil. Vielen Verbrennungsanlagen fehlt außerdem ein Brennstoff-Behandlungssystem, das eingestellt ist, um eine Vielzahl von Brennstoffströmen zu handhaben. In Verbindung mit zukünftigen ökonomischen Kontrollmaßnahmen zur Verringerung der CO₂-Emission kann erwartet werden, dass ein Coverbrennen mit einem großen Anteil an Kohle im Vergleich mit einer reinen Bio- oder Abfallbrennstoffverbrennung klar unprofitabel wird. Außerdem sind Bio- und Abfallbrennstoffe, wie die meisten an Schwefel reichen Brennstoffe, im Hinblick auf u.a. den Schwefelgehalt inhomogen. Dies bedeutet, dass zu verschiedenen Zeiten verschiedene Mischverhältnisse der Brennstoffe erforderlich sind, um ein ausreichend hohes S/Cl-Verhältnis aufrechtzuerhalten, ohne dass die Schwefelemission hoch wird. Da die Laufzeiten und Puffervolumina der Brennstoffbehandlungssysteme im allgemeinen beträchtlich sind (ein repräsentativer Beschickungstrichter kann Brennstoff für einen Betrieb von ca. 1 Stunde enthalten), ist es ersichtlich, dass es im Hinblick auf die Regelungstechnik sehr schwierig sein wird, optimale Brennstoffverhältnisse bei wechselndem Schwefel- und Chlorgehalt in den Brennstoffströmen aufrechtzuerhalten.

[0011] Eine andere theoretisch mögliche Methode zur Zufuhr von Schwefel ist die Dosierung von elementarem Schwefel in Form von Granulat oder Pulver direkt in den Brennstoffstrom, unmittelbar bevor der Brennstoff in den Dampfzeuger eingespeist wird.

[0012] Unabhängig von der Methode der Zuführung von Schwefel zum Brennstoff vor der vorstehend beschriebenen Verbrennung wird die Emission von SO₂ beträchtlich ansteigen.

Aufgabenstellungen und Merkmale der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung zielt ganz allgemein darauf ab, die Probleme, die mit einer Chlor induzierten Korrosion an den Überhitzern oder wärmeübertragenden Vorrichtungen, die in wärmeproduzierenden Anlagen der in Frage stehenden Art vorhanden sind, zu vermeiden oder zumindest beträchtlich zu verringern. Eine primäre Aufgabenstellung der Erfindung ist deshalb in einem ersten Aspekt die Bereitstellung eines Verfahrens, nachdem der Gehalt von Alkalichloriden im Brenngas auf ein Minimum reduziert wird, bevor das Brenngas auf die erste der verschiedenen Wärmeübertragungsvorrichtungen auftrifft, die sich im Brenngaskanal zwischen der Verbrennungskammer und dem Auslass der Anlage befinden, ohne aufgrund dessen signifikant erhöhte SO₂-Emissionen an die Umgebung abzugeben. Eine zusätzliche Aufgabenstellung ist es, die gewünschte Verringerung des Alkalichlorid-Gehalts des Brenngases mittels Schwefelmengen zu erreichen, die beträchtlich niedriger sind als die in den vorstehend beschriebenen Sulfatisierungsmethoden erforderlichen Mengen.

[0014] Erfindungsgemäß wird zumindest die primäre Aufgabenstellung durch im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 definierten Merkmale erzielt. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den abhängigen Ansprüchen definiert.

Weitere Erläuterung des Standes der Technik

[0015] Aus der DE 198 49 022 ist es bereits bekannt, wie gemäß dem anfänglich erwähnten Weg eine Schwefelenthaltende Chemikalie in das Brennstoffgas stromabwärts von einer Verbrennungszone und stromaufwärts einer Reihe von Wärmeaustauschern zu dosieren ist, mit dem Zweck, die Chlor-induzierte Korrosion an den

Wärmeaustauschern zu verringern. Der Schöpfer dieser Methode gemäß dieser Patentpublikation hat jedoch nicht die Vorteile realisiert, die aus einer primären Zugabe von SO_3 und nicht von SO_2 resultieren. Die Dosierung eines Additivs in der bekannten Methode ist deshalb auf der Basis des gemessenen SO_2 -Gehalts im Brenngaskanal abgestellt, und wenn der SO_2 -Gehalt unterhalb eines bestimmten Grenzwerts ist, wird die Dosierung so gestartet, dass der SO_2 -Gehalt über den Grenzwert erhöht wird. Als einziges Beispiel eines sulfatierenden Additivs wird MgSO_4 genannt, das bei der Einspritzung in das Brenngas SO_2 bildet, wobei alle Messungen und Einstellungen des Brenngases auf der Basis von SO_2 stattfinden.

[0016] Im Gegensatz zur Methode gemäß DE 198 49 022 basiert die vorliegende Erfindung auf der Idee, primär nur SO_3 zuzugeben, das – ohne langsame Oxidation von SO_2 – sehr rasch und effizient mit vorhandenen Alkalichloriden unter Bildung von Alkalisulfat reagiert, das im Hinblick auf Korrosion beträchtlich weniger schädlich ist. Es ist deshalb kein Überschuss an SO_2 erforderlich, um eine ausreichende Sulfatierungsreaktion zu erreichen. Mit anderen Worten werden unnötige SO_2 -Emissionen vermieden. Gemäß der Erfindung kann außerdem der Strom an SO_2 rasch auf eine geänderte Dampferzeugerbeschickung und/oder Brenngaszusammensetzung eingestellt werden, wodurch ein optimales S/Cl-Verhältnis stromaufwärts von allen Überhitzern oder wärmeproduzierenden Vorrichtungen unter wechselnden Verbrennungsbedingungen kontinuierlich aufrechterhalten wird.

Detaillierte Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der Idee, eine Alkalichlorid-reduzierende Substanz oder ein Additiv in die Anlage in einem Bereich oder einem Kanalabschnitt einzuspritzen, der sich stromabwärts von der Verbrennungszone befindet, in der im wesentlichen der gesamte Brennstoff verbrannt ist (>90% sollten in dieser Zone verbrannt sein), sowie stromaufwärts und in einem Abstand von der Wärmeübertragungsvorrichtung, die als erstes vom Verbrennungsgas getroffen wird. Im Gegensatz dazu wird in US 4 043 768 empfohlen, ein Schwefel-enhaltendes Additiv an einem Punkt zuzuführen, der stromabwärts von einer Vielzahl von Wärmeübertragungsvorrichtungen, die in der Anlage vorhanden sind, zuzuführen, die aus diesem einfachen Grund einer Chlor-induzierten Korrosion unterworfen sind. Außerdem sollte das Additiv in Verbindung mit dem Einlass in dem Brenngasstrom im wesentlichen aus einem reaktiven Schwefeltrioxid (SO_3) bestehen, das in einer Menge von mindestens 20 mg S/m³n (Normal-Kubikmeter) Brenngas zugegeben wird. Die Brenngastemperatur liegt in dem in Frage stehenden Abschnitt der Verbrennungsanlage üblicherweise im Bereich von 600 bis 1200°C. Die Substanz, die eingespritzt wird, kann verschiedene Formen aufweisen, wird aber im folgenden als "Additiv" bezeichnet. Merkmale des Additivs sollten jedoch sein die Tatsache, dass es SO_3 beim Erhitzen auf Temperaturen, die in dem Dosierbereich vorhanden sind, bildet. Erfindungsgemäß wird zu diesem Zweck eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe: Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Ammoniumbisulfat ($(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$) und Eisen(II)-sulfat (FeSO_4). Diese Salze sind in Wasser leicht löslich und können vorteilhafterweise als wässrige Lösung eingespritzt werden, z.B. 25% (Gew.-%) wässrige Lösung von Ammoniumsulfat. Ein mögliches flüssiges Additiv besteht aus Schwefelsäure (H_2SO_4) verschiedener Konzentration.

[0018] Indem die Einspritzung in einem Abstand von der ersten Wärmeübertragungsvorrichtung stattfindet, hat das reaktive Schwefeltrioxid während seines Weges zur Vorrichtung Zeit, gasförmige Alkalichloride zu sulfatieren, weshalb diese auf ein Minimum reduziert werden, bevor der Brenngasstrom die erste Wärmeübertragungsvorrichtung erreicht.

[0019] Die flüssigen Additive werden geeigneterweise mittels Düsen (siehe nachfolgend "Dosierungseinrichtung") dosiert. Es ist auch möglich, SO_3 -bildende Additive in Festphase (Teilchenform) in den Dampferzeuger mittels z.B. eines Luft- oder Brenngasstroms einzuspritzen. Dies kann geeigneterweise erzielt werden durch Verwendung einer Blaslanze zum Dosieren des Additivs (siehe nachfolgend unter "Dosierungseinrichtung"). Eine zusätzliche Möglichkeit, um den gewünschten erfindungsgemäßen Effekt zu erzielen, ist es, SO_3 -Gas außerhalb des Dampferzeugers zu erzeugen und das SO_3 -angereicherte Gas in das Brenngas in dem spezifischen Abschnitt des Brenngaskanals einzuführen. Dies kann z.B. erreicht werden, indem man Schwefelsäure erhitzt/kocht. Ein anderes Verfahren ist es, anfänglich SO_2 zu erzeugen, z.B. durch Verbrennen von Schwefel in einem Ofen, und dann das SO_2 -Gas über einen Vanadium-Katalysator zu leiten, wo es in SO_3 überführt wird. Ob das Erhitzen der SO_3 -erzeugenden Substanz außerhalb des Dampferzeugers, innerhalb des Brenngases oder innerhalb einer bestimmten Lanze, die im Brenngaskanal lokalisiert ist, stattfindet, ist zur Durchführung der Erfindung von nebensächlicher Bedeutung.

Vorteile der Erfindung

[0020] Ein Vorteil des Einspritzens von Substanzen, die direkt SO_3 bilden, ohne den Umweg über die langsa-

me Oxidation von SO_2 zu nehmen, ist die Tatsache, dass SO_3 sehr rasch und effizient mit den vorhandenen Alkalichloriden unter Bildung von Alkalisulfat reagiert, das im Hinblick auf eine Korrosion beträchtlich weniger schädlich ist. Dabei ist kein Überschuss an SO_2 erforderlich, um die Sulfatierungsreaktion zu erzielen, und es werden unnötige SO_2 -Emissionen vermieden. Der Schwefelverbrauch kann außerdem begrenzt sein, teilweise dank des vorstehend erwähnten effizienteren Emissionswegs, teilweise dadurch, dass die Zugabe von SO_3 hinter der Verbrennungszone durchgeführt wird, wo der Anteil an Schwefel, der an die basischen Oxide der Brennstoffasche oder der Sulfatierungsprodukte, wie z.B. Kalkstein oder Dolomit, gebunden ist, minimal ist. Der Strom des erfindungsgemäßen SO_3 -Additivs kann rasch gemäß einer geänderten Dampferzeugerbeschickung und/oder Brennstoffgaszusammensetzung eingestellt werden, wodurch ein optimales S/Cl-Verhältnis im Brenngas stromaufwärts von allen Überhitzern oder Wärmeübertragungsvorrichtungen unter verschiedenen Verbrennungsbedingungen, z.B. als Konsequenz der Variation in den Brennstoffen, kontinuierlich aufrechterhalten wird.

Optimales Temperaturintervall

[0021] Der Grund für die Tatsache, dass bei hohen Temperaturen, z.B. nahe an 1000°C , wo das thermodynamische Gleichgewicht gegen SO_2 verschoben ist, keine Hauptmenge an SO_3 in SO_2 überführt wird, ist es, dass die Kinetik der vorstehenden Reaktion (2) langsam ist (was in beiden Richtungen gilt). Die Geschwindigkeit der Reaktion (2) erhöht sich mit erhöhter Brenngastemperatur. Wenn die Gastemperatur am Einspritzpunkt z.B. über 1000°C steigt, wird deshalb die Überführung von SO_3 in SO_2 beträchtlich erhöht, und die Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens nimmt ab. Das vorteilhafte Temperaturintervall der Einspritzung oder der Zuführung der SO_3 -bildenden Substanz beträgt deshalb 600 bis 1000°C . Bei Temperaturen unterhalb von 600°C ist der Gehalt an Alkalichloriden in der Gasphase sehr gering, weil der Taupunkt des Chloridgases nicht überschritten wird. In diesem Zusammenhang kondensiert das Alkalichlorid und bildet sehr kleine (5 bis 100 nm) Aerosole im Verbrennungsgas. Auch das Schwefeltrioxid sulfatiert einen bestimmten Anteil der Alkalichlorid-Aerosole in solchen Fällen, in denen sie gebildet werden, aber Laboratoriumsversuche haben gezeigt, dass die Sulfatierung von Alkalichloriden in einer Gasphase beträchtlich schneller stattfindet als in einer kondensierten Phase. Es ist deshalb vorteilhaft, die Dosierung des Additivs in einem Bereich durchzuführen, in dem der Großteil des Alkalichlorids in Gasform vorliegt, d.h., bei einer bestimmten Entfernung stromabwärts von der ersten Wärmeübertragungsvorrichtung, aber stromabwärts von der Verbrennungszone.

Auswahl bzw. Einstellung der optimalen Menge an Additiv

[0022] Die Dosierung des Additivs sollte bei jeder Applikation bzw. Verfahrensmethode kontinuierlich zum in Frage stehenden Verbrennungsgasstrom sowie Alkalichlorid-Gehalt im Verbrennungsgas eingestellt werden. Der Verbrennungsgasstrom kann auf der Basis des produzierenden Effekts des Dampferzeugers sowie des Feuchtigkeitsgehalts und der Elementarzusammensetzung des Brennstoffs berechnet werden, oder kann nach einem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Methoden gemessen werden. Der Alkalichlorid-Gehalt des Verbrennungsgases kann vorteilhafterweise mit der Methode, die im SE-Patent 99 036 656-8 beschrieben ist, gemessen werden, oder wird auf der Basis der Information über den Chlorgehalt des Brennstoffs ungefähr berechnet. Andere Faktoren, die die Wahl des Additivstroms beeinflussen, sind z.B. der Schwefelgehalt des Brennstoffs, sowie die Brenngastemperatur im Abschnitt des Brenngaskanals, in den das Additiv eingeführt wird. Der Schwefelgehalt des Brennstoffs wird anfänglich zu Schwefeldioxid oxidiert, und dann kann das Schwefeldioxid Alkalichlorid im Verbrennungsgas sulfatieren. Es trägt jedoch nur ein kleiner Anteil des Brennstoffschwefels zur Sulfatierung der Alkalichloride bei, bevor die Verbrennungsgase auf den Erhitzer auftreffen. Ein zu geringer Additivstrom führt zu einem begrenzten Effekt auf die Chlorkorrosion, während ein zu hoher Strom einen unnötig hohen Additivverbrauch sowie ein erhöhtes Risiko der Korrosion und der Ablagerungsbildung am Niedertemperatur-Wärmeaustauscher der Anlage, z.B. dem Lufterhitzer, die bei Materialtemperaturen innerhalb eines Bereiches von 80 bis 200°C arbeiten, ergibt.

[0023] Es ist nicht erforderlich, das Alkalichlorid im Verbrennungsgas vollständig zu eliminieren, um eine Chlorkorrosion zu vermeiden. Eine Verringerung der Konzentration um ca. 50 bis 80% ist oft ausreichend, um eine beträchtlich geringere Korrosion zu erzielen. Der erforderliche Grad der Reduktion hängt von der Brennstoffzusammensetzung, den Betriebsbedingungen, den Überhitzermaterialien, der Dampftemperatur usw. ab und sollte von Fall zu Fall bestimmt werden.

[0024] Gemäß der vorstehenden Reaktion (3) sollten theoretisch 0,5 Mol SO_3 ausreichen, um 1 Mol Alkalichlorid zu sulfatieren. Praktische Messungen in den Verbrennungsanlagen zeigen jedoch, dass ein Zusatz an Additiv, der einem Mol-Verhältnis von $\text{SO}_3/[\text{KCl} + \text{NaCl}]$ innerhalb des Bereiches von 0,75 bis 2,0 entspricht, erforderlich ist, um eine Chloridreduktion von 75% zu erhalten. Der Ausdruck $[\text{KCl} + \text{NaCl}]$ bedeutet hier die Zahl

Mole an Kaliumchlorid plus die Zahl Mole an Natriumchlorid pro Kubikmeter Gas in den Verbrennungsgasen genau oberhalb dem Kanalabschnitt, in dem das Dosieren des Additivs stattfindet. Für Holzbrennstoff eines angenommenen Chlorgehalts von 0,027 Gew.-% entspricht dies einer Schwefelzugabe von ca. 10 bis 28 mg S/MJ Brennstoff oder ca. 0,18 bis 0,49 g S/kg (Gesamtfeststoffgehalt TS) Brennstoff. Durch Berechnen der spezifischen Menge an Verbrennungsgas, die sich beim Verbrennen von Holzbrennstoffen gemäß diesem Beispiel ergibt, stellt die vorstehend angegebene Dosierung des Additivs einen Zuwachs von Schwefel im Verbrennungsgas bereit, der 24 bis 63 mg S/m³n nassem Verbrennungsgas äquivalent ist. Für Brennstoffe, die im Vergleich mit Chlor eine höhere Menge an Alkali, das beim Verbrennen flüchtig ist, enthält, z.B. für Holzbrennstoffe, ist die ungefähre Berechnung des Bedarfs an Additiv relativ einfach, da der absolut vorherrschende Teil des Chlorgehalts als Alkalichlorid im Verbrennungsgas vorhanden sein wird, wenn dieses den Kanalabschnitt betritt, in dem die Dosierung des Additivs stattfindet. Für Brennstoffe mit einem höheren Chlor/Alkali-Verhältnis, z.B. für bestimmte Abfallbrennstoffe, wird ein bestimmter Teil des Chlorgehalts des Brennstoffs Chlorwasserstoffsäure (HCl) direkt in der Verbrennungszone bilden, die bei einer ungefähren Berechnung einer geeigneten Menge an Additiv nicht in Betracht gezogen werden muss.

[0025] Der Grund, warum ein höheres SO₃/[KCl + NaCl]-Molverhältnis in der Praxis im Vergleich zur Theorie erforderlich ist, ist es, dass SO₃ neben den Alkalichloriden auch mit anderen Alkaliverbindungen im Verbrennungsgas reagiert, und dass ein geringer Anteil des SO₃ zu SO₂ reduziert wird, wobei das letztere im Prinzip für eine Reaktion mit den Alkalichloriden inaktiv ist. In allen Fällen ist die Menge an Schwefel, die erforderlich ist, um eine bestimmte Reduktion des Alkalichlorid-Gehalts im Verbrennungsgas zu erzielen, bei der Einspritzung von SO₃-erzeugenden Additiv in das Verbrennungsgas im Vergleich zur Schwefelzugabe zum Brennstoff beträchtlich geringer.

[0026] Das Verfahren zur Bestimmung des optimalen Stroms an SO₃-Additiv in einer bestimmten Applikation ist das folgende. Das Additiv wird proportional zum Brennstoffstrom gemäß der nachstehenden Formel (4) dosiert;

$$\text{Additivstrom [g Schwefel/Stunde]} = \text{Brennstoffstrom [kg TS/Stunde]} \times K \quad (4)$$

[0027] Die Formel (4) berechnet, welcher Strom an Schwefel erforderlich ist, um eine bestimmte Reduktion von Chlorid zu erzielen. Wenn die Art der Schwefelverbindung zur Erzeugung des SO₃-Gases bekannt ist, kann der Strom der Sulfatverbindung leicht berechnet werden. Beispiele, die Ammoniumsulfat betreffen, sind nachstehend angegeben. Der Brennstoffstrom kann auf der Basis des Stroms, des produzierenden thermischen Effekts und der Gesamteffizienz des Dampferzeugers berechnet werden oder direkt nach anerkannten Methoden gemessen werden. K ist ein Parameter, der mit dem Chlorgehalt, Schwefelgehalt und Alkaligehalt des Brennstoffs, sowie anlagenspezifischen Faktoren variiert. Der Parameter K kann z.B. ~ 0,28 g Schwefel/kg (TS) Brennstoff beim Verbrennen von Holzbrennstoffen betragen. Bei einer solchen Additivzugabe kann eine Reduktion von 70 bis 80% des Alkalichlorid-Gehalts im Verbrennungsgas erwartet werden, was ausreicht, um die Korrosionsrate am Überhitzer radikal zu verlangsamen. Wenn Ammoniumsulfat als SO₃-bildendes Additiv verwendet wird, entspricht der vorstehend genannte Strom ca. 1,13 g Ammoniumsulfat/kg (TS) Brennstoff oder 157 mg Ammoniumsulfat/m³n Verbrennungsgas.

[0028] Repräsentative Indikativwerte des Parameters K für andere feste Brennstoffe sind nachstehend angegeben.

– Hausmüll:	1-3 g S/kg TS
– Rückgeführtes Holz:	0,7
– Braunkohle (reich an Chlor, 1,5% Cl):	0,8
– Torf:	0,15

[0029] Es sollte darauf hingewiesen werden, dass alle Brennstoffarten meistens inhomogen sind. Große Veränderungen können sowohl in Bezug auf den Chlorgehalt als auch bezüglich anderer Merkmale vorliegen, was darauf hinweist, dass der optimale Additivstrom bei jeder individuellen Anwendung einer Einstellung bedarf. Die Einstellung kann durchgeführt werden bei einem einzigen Anlass oder intermittierend in solchen Fällen, bei denen ein Brennstoff einer relativ homogenen Qualität verwendet wird. In Fällen, bei denen die Qualität des Brennstoffs in einem höheren Ausmaß variiert (wenn z.B. Abfallbrennstoffe oder eine Mischung verschiedener Arten von Biobrennstoffen verwendet werden), sollte eine kontinuierliche Messung des Verbrennungsgases durchgeführt werden, und zwar gleichzeitig mit der Einstellung der Dosierung des Additivs. Die zur chargenweisen Einstellung eines optimalen Additivstroms, oder genauer gesagt, zur Einstellung des Parameters K gemäß der Gleichung (5) verfügbaren Methoden werden nachstehend angegeben.

[0030] Der erforderliche Additivstrom, um die gewünschte Reduktion des Alkalichlorid-Gehalts im Verbrennungsgas zu erreichen, kann nach den folgenden Methoden ermittelt werden:

- 1) Direkte in-situ-Messung des Alkalichlorid-Gehalts im Verbrennungsgas im Bereich des ersten Überhitzers, vorzugsweise mittels der in SE 9903656-8 beschriebenen Messmethode. Die Einstellung des Additivstroms wird nicht durch die Ansprechzeit der Messung beschränkt, sondern vielmehr durch die Nachstellzeit des entsprechenden Strömungsgrades.
 - 2) Chargenmessung der Zusammensetzung und der Zunahme der Aschenablagerung, die an einer temperaturgeregelten Sonde ausgebildet wird, die dem Verbrennungsgas in Verbindung mit dem Überhitzer ausgesetzt ist. Eine solche Chargenmessung benötigt jedoch üblicherweise 3 bis 12 Stunden, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten.
 - 3) Korrosionsmessung mit einer temperaturgeregelten Sonde, die dem Verbrennungsgas in Verbindung mit dem Überhitzer ausgesetzt ist. Eine solche Messung benötigt üblicherweise 1 bis 12 Wochen, um geeignete Resultate zu erhalten. Deshalb ist dies in der Praxis sehr zeitaufwendig und unpraktisch.
 - 4) Online-Messung der Überhitzerkorrosion unter Verwendung moderner Sondenmethoden auf der Basis der Elektrochemie. Die Methode hat jedoch eine Ansprechzeit von ca. 1 bis 12 Stunden nach einer allmählichen Veränderung der Verbrennungsgaschemie bevor verlässliche Messergebnisse erhalten werden.
 - 5) Messung von HCl (das Reaktionsprodukt in der Sulfatierungsreaktion [1]), entweder im Bereich um den ersten Überhitzer oder später in der Verbrennungsgaszone. Wenn der HCl-Gehalt mit erhöhter Dosis des Additivs nicht mehr länger steigt, kann angenommen werden, dass im Prinzip das gesamte verfügbare Alkalichlorid im Verbrennungsgas sulfatiert wurde.
- Die vorstehend erwähnten Methoden 1 bis 5 (insbesondere Methode 1) können verwendet werden, um die Menge des Additivs, das erforderlich ist, um das gewünschte Ergebnis zu erhalten, zu kontrollieren. Mit diesen Methoden ist es jedoch schwierig, festzustellen, dass keine Überdosierung auftritt, mit einem erhöhten Risiko von negativen und teuren Nebeneffekten. Solche Nebeneffekte können bestehen aus einer Korrosion und einer Ablagerungsbildung auf dem Niedertemperatur-Wärmeaustauscher der Anlage. Um die Tendenz einer Überdosierung zu ermitteln, können die folgenden Methoden angewendet werden:
- 6) SO₃-Messung im Verbrennungsgas stromabwärts des Bereichs, wo das Additiv zugegeben wird, mittels für einen Fachmann auf diesem Gebiet bekannter Methoden.
 - 7) Messung des Säure-Taupunkts des Verbrennungsgases mittels einer kommerziell erhältlichen Messvorrichtung.
 - 8) Messung der Korrosion und Ablagerungsbildung unter Verwendung einer Sonde, im Prinzip gemäß den Methoden 3) oder 4), aber in diesem Fall in dem Niedertemperaturabschnitt der Anlage, wo die Verbrennungsgase eine Temperatur von ca. 100 bis 200°C angenommen haben.

Dosierungseinrichtung

[0031] Ein wichtiger Faktor, um die beabsichtigte Reduktion von Alkalichlorid zu erzielen, ist es, dass das SO₃-bildende Additiv in das Verbrennungsgas auf eine solche Weise eingespritzt wird, dass eine gute Vermischung von SO₃ und Metallchloriden im Verbrennungsgas erzielt wird, bevor die Gasmischung auf den ersten Überhitzer trifft. Präziser gesagt muss diese Dosierung auf eine solche Weise durchgeführt werden, dass das Konzentrationsverhältnis zwischen SO₃ und Metallchlorid über den Querschnitt des Verbrennungsgaskanals fast konstant ist, bevor das Verbrennungsgas auf den ersten Überhitzer auftrifft. Wenn die Einspritzung auf eine solche Weise durchgeführt werden sollte, dass z.B. das SO₃-Additiv nicht in das Zentrum des Verbrennungsgaskanals eintritt, sondern auf die nicht zentralen Bereiche des Kanals verteilt wird, wird immer noch eine Chlorkorrosion auf den zentralen Teilen des Überhitzers stattfinden, während eine Schwefel-bezogene Korrosion an den Teilen des Überhitzers auftreten kann, die relativ hohen Gehalten an SO₃ ausgesetzt sind. Die Erreichung einer optimalen Vermischung des Additivs im Verbrennungsgas ist in der Praxis durch die Tatsache schwierig, dass der Verbrennungsgasstrom bzw. die Konzentration an Alkalichlorid räumlich praktisch niemals gleichmäßig über den Querschnitt des Verbrennungsgaskanals, in den das Additiv eingeführt wird, verteilt ist. Abhängig von der Ausgestaltung und dem Betrieb der Verbrennungsanlage kann im Verbrennungsgas zwischen der Verbrennungszone und den Überhitzern eine beträchtliche Kanalisierung aufgefunden werden.

[0032] Um die bestmögliche Ausbreitung und Verteilung des Additivs über den Querschnitt des Verbrennungsgases zu erzielen, können vorteilhafterweise an der Wand montierte Düsen oder seitliche Blaslanzen (Stabspritzen) verwendet werden. Eine dritte Alternative ist es, eine gewisse Form einer Mischvorrichtung zu verwenden, die zwischen dem Einspritzpunkt und dem Überhitzer lokalisiert ist. Diese Mischungseinrichtung kann in der Praxis aus einem oder mehreren Zyklonen bestehen, was eine Standardausrüstung in der üblicherweise verwendeten Dampferzeugertechnik CFB (Circulating Fluidized Bed; zirkulierendes Fließbett) ist.

[0033] Um das vorstehend erwähnte Erfordernis einer homogenen Konzentrationsverteilung von SO_3 über den Querschnitt des Verbrennungsgases zu erreichen, muss das Strömungsprofil des Verbrennungsgases sowie das Konzentrationsprofil der Metallchloride aufgezeichnet werden. Dies deshalb, um sicherzustellen, wie der Additivstrom über den gesamten Querschnitt verteilt werden soll. Es kann angenommen werden, dass die Alkalichlorid-Konzentration einige Brennstoff-spezifische Komponenten im Verbrennungsgas begleitet, z.B. Kohlendioxid. Das Aufzeichnen des Gasstroms und des Kohlendioxid-Gehalts über den Querschnitt des Verbrennungsgases kann durch Messung mittels für einen Fachmann auf diesem Gebiet bekannter Methoden in großtechnischem Maßstab, durch Ausbilden von Modellen im physikalischen Maßstab, oder durch mathematische Modellgestaltung (sogenanntes CFD) durchgeführt werden. Wenn die räumliche Strömungsverteilung von Alkalichlorid aufgezeichnet ist, wird eine geeignete Dosiervorrichtung dimensioniert und wie vorstehend angegeben eingestellt (Düsen oder Blaslanze), damit das Additiv in jedem Teil des Querschnitts des Verbrennungsgases in Anteilen zum lokalen Chloridstrom zugegeben wird. Das Ergebnis kann kontrolliert werden, indem man die Konzentrationsverteilung einer Markerkomponente im Querschnitt des Verbrennungsgases stromabwärts vom Einspritzpunkt aufzeichnet, wobei die Komponente dem SO_3 -Additiv zugegeben wird, und diese gemessen werden kann. Wenn z.B. eine Ammoniumsulfat-Lösung verwendet wird, kann Ammoniak (der gebildet wird, wenn Ammoniumsulfat erhitzt wird) als Markerkomponente verwendet werden.

[0034] Die Zahl, Dimensionierung und Lokalisierung der Düsen sollte für jede individuelle Applikation sorgfältig ausgewählt werden. Normalerweise sollten mindestens zwei Düsen verwendet werden. In dieser Hinsicht haben flüssige Additive offensichtlich Vorteile über Additive mit gasförmiger Phase oder fester Phase, indem sie Tropfen in den Düsen bilden, die leicht mehrere Meter im Gegenstrom in das Verbrennungsgas herausgeschleudert werden können. Wenn z.B. eine 25%ige Ammoniumsulfat-Lösung eingespritzt wird, wird der Flüssigkeitsstrom in Relation zum Verbrennungsgasstrom sehr klein sein, so dass es erforderlich sein könnte, Verdünnungswasser zur Sulfatlösung zuzugeben, bevor die Lösung in die Düsen gepumpt wird. Dies deshalb, um eine ausreichende Tropfengröße und Eindringtiefe in den Verbrennungsgaskanal zu erreichen. In den meisten üblichen im Handel erhältlichen Düsen wird auch Pressluft zugegeben, um die Tropfengröße, den Verteilungswinkel und die Ausstoßlänge zu steuern.

Kurze Beschreibung der anliegenden Zeichnungen

[0035] In den Zeichnungen bedeuten:

[0036] [Fig. 1](#) eine schematische Seitenansicht, die die allgemeine Struktur einer wärmeerzeugenden Anlage zusammen mit der Einrichtung für die Dosierung des Additivs zeigt;

[0037] [Fig. 2](#) einen schematischen Grundriss der gleichen Anlage zusammen mit der Dosiereinrichtung;

[0038] [Fig. 3](#) eine der [Fig. 1](#) entsprechende Seitenansicht, die eine Anlage mit einer alternativen Einrichtung zur Dosierung des Additivs zeigt,

[0039] [Fig. 4](#) einen Grundriss, der die gleiche Anlage zusammen mit der Dosiereinrichtung wie in [Fig. 3](#) zeigt,

[0040] [Fig. 5](#) eine schematische Seitenansicht, die eine alternative Anlage zeigt, und

[0041] [Fig. 6](#) einen schematischen Grundriss der Anlage gemäß [Fig. 5](#).

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage

[0042] [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zeigen eine Verbrennungsanlage, die aus einem industriellen Dampferzeuger bestehen kann, der den wesentlichen Zweck besitzt, Dampf zu erzeugen, z.B. zur Herstellung von Elektrizität, die aber auch aus einer kombinierten Strom- und Wärmekraftanlage bestehen kann. Die Anlage umfasst einen Dampferzeuger **1** mit einer Verbrennungskammer **2**, von der ein Verbrennungsgaskanal, allgemein als **3** bezeichnet, verläuft, der in einem Auslass in Form eines Kamins **4** endet. Der Dampferzeuger **1**, der eine Höhe innerhalb eines Bereichs von 10 bis 40 m aufweisen kann, kann nach einer üblichen Fließbetttechnik (BFB) arbeiten. Im Verbrennungsgaskanal **3** ist eine Vielzahl von aufeinander folgenden Wärmeübertragungsvorrichtungen angeordnet, durch die Fluide, wie z.B. Dampf, Wasser oder Luft, strömen können, zu dem Zweck; um durch das hindurchlaufende heiße Verbrennungsgas erhitzt zu werden. In [Fig. 1](#) sind diese Vorrichtungen in Form von drei Überhitzern **5**, **5'**, **5''** beispielhaft veranschaulicht. Jeder dieser Überhitzer umfasst eine Reihe von Rohren oder Rohrschlangen, durch die Dampf zum Zweck, durch Wärmeübertragung vom Verbrennungsgas überhitzt zu werden, strömt. Zwischen der Verbrennungskammer **2** und dem Verbrennungsgaskanal **3** ver-

läuft eine geneigte Wand **6**, die in einem Separator umfasst wird, mit dem Zweck, feste Teilchen, die von den Verbrennungsgasen herunterkommen, zu sammeln und sie zurück in die Verbrennungskammer zu bringen. Wenn das Verbrennungsgas die Überhitzer **5**, **5'**, **5''** passiert hat, wird das Gas in einem oder mehreren sogenannten Economisern (nicht dargestellt) gekühlt und passiert einen Luftvorerhitzer (nicht dargestellt), um schließlich aus dem Kamin **4** ausgetragen zu werden (üblicherweise nach vorherigem Passieren von einem oder mehreren nicht dargestellten elektrostatischen Filtern).

[0043] Erfindungsgemäß befindet sich eine Vorrichtung zum Einspritzen von Additiv in das Verbrennungsgas, in ihrer Gesamtheit mit **7** bezeichnet, stromabwärts von der Verbrennungskammer **2**. In der dargestellten Ausführungsform umfasst diese Einspritzvorrichtung **7** eine Vielzahl von, genauer gesagt vier, Düsen **7'**, **7''**, die alle in der Nähe einer den Kanal begrenzenden oberen Wand **8** platziert sind. Die Einspritzvorrichtung **7** befindet sich, wie dies aus den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) ersichtlich ist, stromaufwärts und in einem Abstand vom Überhitzer **5**, der durch das Verbrennungsgas als erstes getroffen wird. Der Abstand zwischen der Einspritzvorrichtung **7** und dem ersten Überhitzer **5** sollte mindestens 0,75 m, vorzugsweise 2 m oder mehr, betragen.

[0044] Zusätzlich zur Einspritzvorrichtung **7** umfasst die Einrichtung zur Dosierung des Additivs auch einen Behälter **9**, der als Quelle für das Additiv dient. Vom Behälter **9** kann z.B. 25%ige Ammoniumsulfat-Lösung mittels einer Pumpe **10** zu einer Reguliervorrichtung **11** gepumpt werden, die die Gesamtmenge des Additivs, das an den Boiler dosiert werden soll, reguliert. In der Praxis kann diese Regulierungsvorrichtung **11** aus einem pneumatisch oder elektrisch betriebenen Ventil in Kombination mit einem Strömungsmesser für die Flüssigkeit bestehen. Eine separate Kontrolleinheit **12** stellt den geeigneten Additivstrom auf der Basis eines analogen Signals **S** ein, der der Dampferzeugerbeschickung entspricht, so wie dies durch das Kontrollsystem des Dampferzeugers sowie dem Alkalichlorid-Gehalt im Verbrennungsgas berechnet wird. Der Alkalichlorid-Gehalt wird mittels einer Messvorrichtung **13** bestimmt, die vorteilhafterweise so hergestellt ist, wie in SE 9903656-8 beschrieben. Die Steuereinheit **12** kann in der Praxis aus einem Computer bestehen. Die Kalkulation des optimalen Additivstroms wird gemäß den Prinzipien, die vorstehend angeführt wurden, durchgeführt. Stromabwärts von der Reguliervorrichtung **11** wird der Additivstrom in eine Zahl von Teilströmen über Verzweigungsleitungen geteilt, die Ventile **14** aufweisen, die individuell die Stärke der verschiedenen Partialströme bis zu den Düsen **7**, **7''** einstellen können. Die Ströme in entsprechenden Verzweigungsleitungen können von Strömungsindikatoren **15** abgelesen werden.

[0045] Zwei der vier Düsen, die zusammen die Einspritzeinrichtung **7** bilden, nämlich die Düsen **7'**, sind in einer zentralen Ebene des Kanals angeordnet und axial ausgerichtet, um zwei Additivwolken im wesentlichen axial in den Kanal einzuspritzen, genauer gesagt, im Gegenstrom zum Verbrennungsgasstrom. Mit anderen Worten sind die Düsen nach hinten gegen den Einlass des Verbrennungsgases in den Kanal gerichtet. Die anderen zwei Düsen **7''** sind lateral platziert, genauer gesagt, in der Nähe der zwei kanalbegrenzenden Seitenwände **8'**. Die Düsen **7''** sind so aufgebaut, dass sie Additivwolken **16'** schräg nach hinten gegen den Verbrennungsgasstrom einspritzen. Die Additivwolken **16**, **16'**, die von der oberen Wand **8** nach unten geneigt sind, sollten so groß sein, dass sie sich gegenseitig tangieren oder irgendwie überlappen. Der Ausfluss des Additivs trifft somit auf das ausströmende Verbrennungsgas und wird damit im wesentlichen gleichmäßig gemischt. Um die Tropfengröße, Ausstoßlänge und den Streuwinkel der Düsen unabhängig von der Menge an Additiv zu steuern, kann Verdünnungswasser aus der Verdünnungswasserquelle **17** den Düsen zusammen mit Pressluft aus einer Pressluftquelle **18** zugegeben werden. Die Ströme von Verdünnungswasser und Pressluft sind mittels der Ventile **19** bzw. **20** einstellbar.

[0046] Aus dem Vorherstehenden ist es ersichtlich, dass die Zufuhr der Partialströme des Additivs über die verschiedenen Düsen individuell reguliert werden kann. Auf diese Weise können optimale Mengen an Additiv auch dann zugegeben werden, wenn eine Streifenbildung im Verbrennungsgasstrom festgestellt wird.

[0047] Es ist darauf hinzuweisen, dass die Temperatur des Verbrennungsgases in der Einspritzeinrichtung, d.h. stromauf vom ersten Überhitzer **5**, normalerweise im Bereich von 600 bis 1000°C liegt.

[0048] Das Ergebnis der Dosierung des Additivs, d.h., die Reduktion des Alkalichlorid-Gehalts im Verbrennungsgas, wird in situ mittels der Messvorrichtung **13** gemessen, die vorteilhafterweise direkt stromabwärts vom ersten Überhitzer **5** platziert ist.

[0049] In den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) ist eine alternative Ausführungsform der Einrichtung zum Dosieren des Additivs dargestellt. Anstelle individueller Düsen wird in diesem Fall eine sogenannte Blaslanze verwendet, die die Form eines Rohrs **7** aufweist, das in der Nähe der oberen Wand **8** platziert ist und zwischen den Seitenwänden **8'** verläuft. Die Sprühelemente bestehen aus Verteilerdüsen oder Löchern **7'''**, die entlang des Rohrs axial ver-

setzt angeordnet sind, um ein Sprühen von Additivwolken **16** im Gegenstrom zu bewirken, die gegen einander angrenzen. Zweckmäßigerweise sind die Löcher **7'''** im gleichen Abstand von einander angeordnet. Über die Blaslanze oder das Rohr kann das Additiv, das nicht nur gasförmig oder flüssig, sondern auch in fester, teilchenförmiger Form vorliegen kann, eingespritzt werden. Im Beispiel wurde angenommen, dass die Einspritzvorrichtung für eine 25%ige wässrige Lösung von Ammoniumsulfat verwendet wird, die in einer Düse **21** in einer Kammer **22**, durch die Luft oder Verbrennungsgas strömt, zerstäubt wird. Die Temperatur in der Kammer **22** wird bei ca. 150°C durch Zufuhr von Wärme über eine Radiator **23** gehalten. Es ist auch möglich, überhitzte Luft oder Verbrennungsgas zu verwenden. Die Wärme in der Kammer **22** bewirkt, dass das Wasser in der Sulfat-Lösung verdampft, und gleichzeitig das Ammoniumsulfat sehr kleine feste Teilchen bildet, die durch einen Gasstrom innerhalb der Blaslanze getrieben werden und im ankommenden Verbrennungsgas über die Verteilerdüsen oder Löcher **7'''** verteilt werden.

[0050] In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass mehr als eine Blaslanze in dem Verbrennungskanal montiert sein kann.

[0051] In den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) wird ein sogenannter CFB-Dampferzeuger beispielhaft veranschaulicht, der einen erhältlichen Zyklon **25** zum Mischen der Additivwolken **16**, über die Düsen **7'''** zugeführt, mit dem Verbrennungsgas verwendet.

[0052] Durchgeführte Versuche haben gezeigt, dass die Bildung von SO₃ nur dann effizient wird, wenn die Konzentration an Kohlenmonoxid im Verbrennungsgas, wo das Additiv eingespritzt wird, mäßig ist, genauer gesagt unterhalb von 500 ppm liegt. Wenn der CO-Gehalt über diesen Grenzwert steigt, steigt der Anteil an gebildetem SO₂ im Verhältnis zu SO₃ auf unerwünschte Weise. Die Konzentration an CO ist insofern von der Verbrennung abhängig, als der CO-Gehalt niedriger wird, je mehr der Brennstoff verbrannt wurde. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die Einspritzung des Additivs an einer geeigneten Stelle zwischen einerseits der Verbrennungszone (worin 90% des Brennstoffs verbrannt wurden) und andererseits dem ersten Überhitzer bewirkt wird. In der Praxis sollte die Einspritzung an einem Punkt bewirkt werden, der von der Verbrennungszone um mindestens 25%, zweckmäßigerweise 50%, der Entfernung zwischen der Verbrennungszone und dem ersten Überhitzer entfernt ist.

Weitere Vorteile der Erfindung

[0053] In Fällen, in denen der Brennstoff Schwermetalle enthält, wie z.B. Zink und Blei (Elemente, die z.B. oft in Abfallbrennstoffen auftreten), kann im Verbrennungsgas parallel zu den Alkalichloriden Zinkchlorid bzw. Bleichlorid gebildet werden. Diese Schwermetallchloride haben einen höheren Dampfdruck als die Alkalichloride und können auch bei Verbrennungsgastemperaturen unter 600°C vollständig in Gasphase vorliegen. Zinkchloride und Bleichloride haben Eigenschaften, die den Eigenschaften von Alkalichloriden insofern ähneln, weil sie oft an den Rohren des Überhitzers angereichert sind, und die Korrosion derselben beschleunigen. Ablagerungen, die beträchtliche Anteile an Schwermetall enthalten, greifen oft auch Überhitzer an, die bei niedrigen Dampftemperaturen, z.B. 380 bis 480°C, betrieben werden. Es wird angenommen, dass dies durch die Tatsache bewirkt wird, dass die Schwermetallchloride niedrigschmelzende Verbindungen mit z.B. Alkalichloriden in den Aschenablagerungen der Rohre des Überhitzers bilden. Eine erfindungsgemäße Zugabe von Schwefeltrioxid stromaufwärts von den Rohren des Überhitzers wird auch diese Schwermetallchloride sulfatieren, was eine signifikante Reduktion der Korrosionsrate bei solchen Anwendungen und Temperaturintervallen ergibt, bei denen die Schwermetalle eine signifikante Rolle für die Korrosionsangriffe spielen.

[0054] Ein zusätzlicher Vorteil der Erfindung ist es, dass die Verwendung von Ammoniumsulfat oder Ammoniumbisulfat zur Erzeugung von SO₃ gleichzeitig eine markante Reduktion von NO_x ergibt, wenn die Dosierung innerhalb des Temperaturintervalls von 800 bis 950°C durchgeführt wird. Durch Mischen der Ammoniumsulfat-Lösung und Ammoniak-Lösung in verschiedenen Anteilen kann eine optimale Reduktion von Alkalichlorid sowie eine optimale Reduktion von NO_x unter variierenden Verbrennungsgasbedingungen aufrechterhalten werden.

[0055] Die Zugabe eines SO₃-erzeugenden Additivs zum Verbrennungsgas kann auch die folgenden Vorteile besitzen:

- 1) Die Emissionen von Dioxin aus der Anlage können durch Sulfatieren katalytischer Aschensubstanzen im Verbrennungsgas, wie z.B. Kupferoxiden, verringert werden.
- 2) In Fällen, in denen die Verbrennungsanlage sogenannte SCR-Katalysatoren zur Reinigung von NO_x verwendet, kann die Zugabe von SO₃ zur Verringerung der Deaktivierung des Katalysators (d.h. Vergiftung der aktiven Stellen des Katalysators, was zu einer Deaktivierung der Reinigungsfähigkeit führt) beitragen. Eine

Deaktivierung von Katalysatoren ist insbesondere problematisch beim Verbrennen von Brennstoffen, die reich sind an Alkali, wie z.B. Bio- und Abfallbrennstoffe.

3) Calciumoxid ("Branntkalk") in der Flugasche kann zu Calciumsulfat sulfatiert werden, was eine leichter zu handhabende Asche ergibt, die im Hinblick auf die Verwendung für den Straßenbau usw. bessere Eigenschaften aufweist. Branntkalk in der Flugasche kann andererseits ein beträchtliches Problem als Folge einer intensiven Ausbildung von Wärme beim Befeuchten darstellen.

4) Calciumoxid kann auch harte Ablagerungen in den Kühlvorrichtungen der Anlage (200 bis 600°C) ausbilden, z.B. im Economiser. Wenn das Calciumoxid sulfatiert wird, bevor es diese Vorrichtungen erreicht, wird das Risiko einer Ablagerungsbildung verringert.

[0056] Zusammenfassend sollte darauf hingewiesen werden, dass bestimmte Arten von wärmeerzeugenden Anlagen wärmeübertragende Vorrichtungen aufweisen können, die in der Verbrennungszone platziert sind, wo ein Verbrennen des Brennstoffs noch stattfindet. Die Verbrennungszone ist durch den Bereich im Dampferzeuger definiert, in dem mindestens 90% des Brennstoffs verbrannt werden. Die erste wärmeübertragende Vorrichtung, die durch das Verbrennungsgas gemäß der Definition in den anliegenden Ansprüchen getroffen wird, besteht aus einer Wärmeübertragungsvorrichtung, die von der entsprechenden Verbrennungszone beabstandet ist. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass der Abstand zwischen der Verbrennungszone und der ersten Wärmeübertragungsvorrichtung beträchtlich größer sein kann als einige Meter, z.B. 10 bis 50 Meter. Erfindungsgemäß sollte die Dosierung des Additivs in einem größtmöglichen Abstand von der ersten Wärmeübertragungsvorrichtung durchgeführt werden, ohne dass das Additiv in die entsprechende Verbrennungszone dosiert wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Wärmeerzeugungsanlage einer Art, die aufweist: eine Kammer (2) zur Verbrennung von Chlor-enthaltenden Brennstoffen und einen mit dieser Kammer verbundenen Kanal (3), worin eine Vielzahl von auf einander folgenden Wärmeübertragungsvorrichtungen (5, 5', 5'') angeordnet sind, durch die Fluide, wie z.B. Dampf, Wasser oder Luft, hindurchströmen können, um durch heißes Verbrennungsgas, das durch den Kanal in der Richtung von der Verbrennungskammer (2) zum Auslass (4) strömt, erwärmt zu werden, wobei das Verbrennungsgas durch Zugabe eines Schwefel-enthaltenden Additivs konditioniert wird, das in den Verbrennungsgas-Strom in einem Kanalabschnitt eingespritzt wird, der einerseits stromabwärts von einer Verbrennungszone liegt und andererseits stromaufwärts und in einem Abstand von der Wärmeübertragungsvorrichtung 5, die stromabwärts von der Verbrennungszone positioniert ist und als erstes vom Verbrennungsgas getroffen wird, und wobei das Additiv nach seinem Eintreten in den Verbrennungsgas-Strom den Zweck hat, während seines Weges zur ersten Wärmeübertragungsvorrichtung insbesondere gasförmige, im Verbrennungsgas vorhandene alkalische Chloride zu sulfatieren, um die Chlor-induzierte Korrosion der Wärmeübertragungsvorrichtungen zu verringern, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Additiv eine Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe: Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Ammoniumbisulfat ($(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$), Eisen(II)-sulfat (FeSO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4), um beim Eintreten reaktives Schwefeltrioxid (SO_3) zu bilden, die in einer Menge von mindestens 20 mg S/m³n (Normalkubikmeter) Verbrennungsgas an einem Punkt, der von der Verbrennungszone beabstandet ist, eingespritzt wird, wo mindestens 90% des Brennstoffs verbrannt sind, wobei die Temperatur des Brenngases im Bereich von 1.000 bis 600°C liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv in einer Menge von mindestens 35 mg S/m³n (Normalkubikmeter) Verbrennungsgas zugefügt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv in den Verbrennungsgas-Strom an einer Vielzahl von von einander beabstandeten Punkten (7, 7'', 7''') eingespritzt wird, um eine optimale Sulfatierung der alkalischen Chloride zu erzielen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv im wesentlichen gleichmäßig im Querschnitt des Kanals (3) verteilt wird, genauer gesagt durch Ausbilden von Sprühwolken (16, 16'), die gegen einander angrenzen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv im Gegenstrom zur Strömungsrichtung des Verbrennungsgases eingespritzt wird.

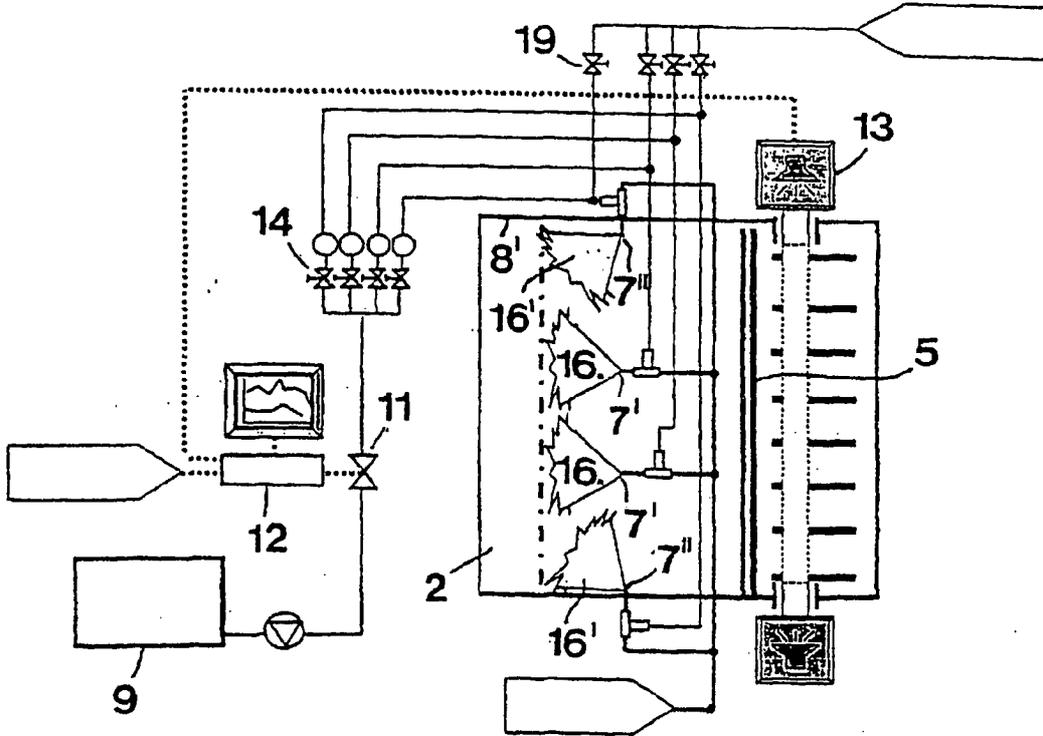
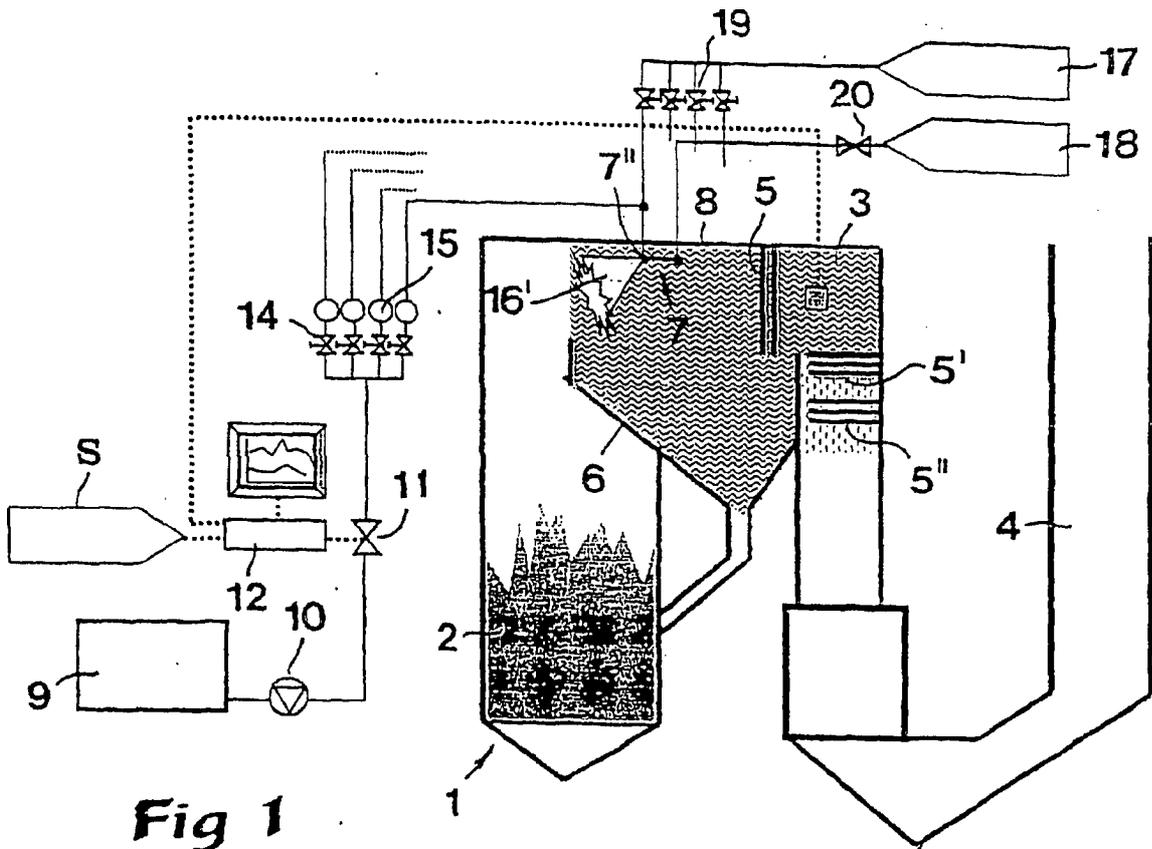
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv in flüssigem Zustand eingespritzt wird, genauer gesagt in Form von Tropfen, die durch das Verbrennungsgas während der Bildung des Schwefeltrioxids in Gas umgewandelt werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv dem Verbrennungsgas in einer Menge zugegeben wird, die einem Mol-Verhältnis $\text{SO}_3/[\text{KCl} + \text{NaCl}]$ von 0,5 bis 3,0, vorzugsweise von 0,75 bis 2,0, entspricht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Additivs zu den verschiedenen Einspritzpunkten (**7**, **7''**, **7'''**) individuell geregelt wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



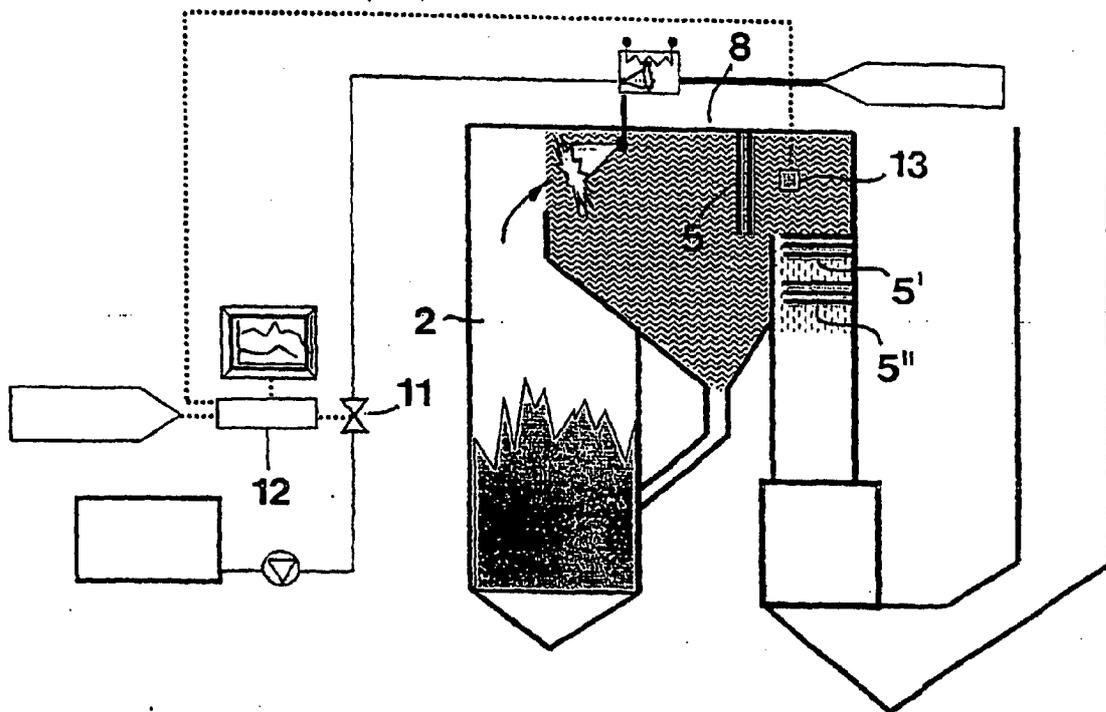


Fig 3

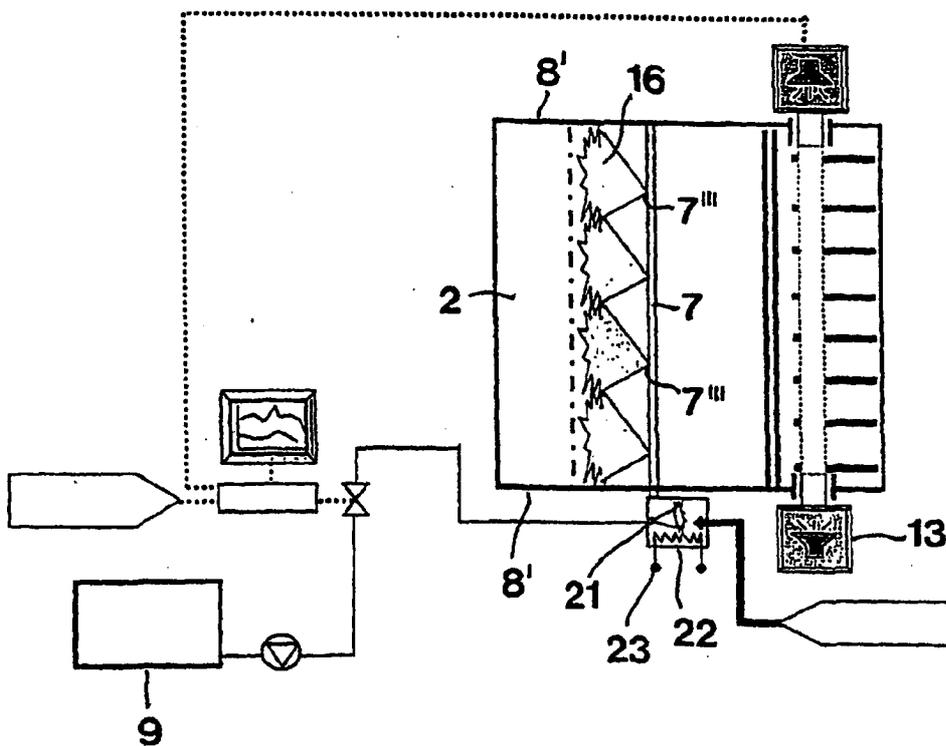
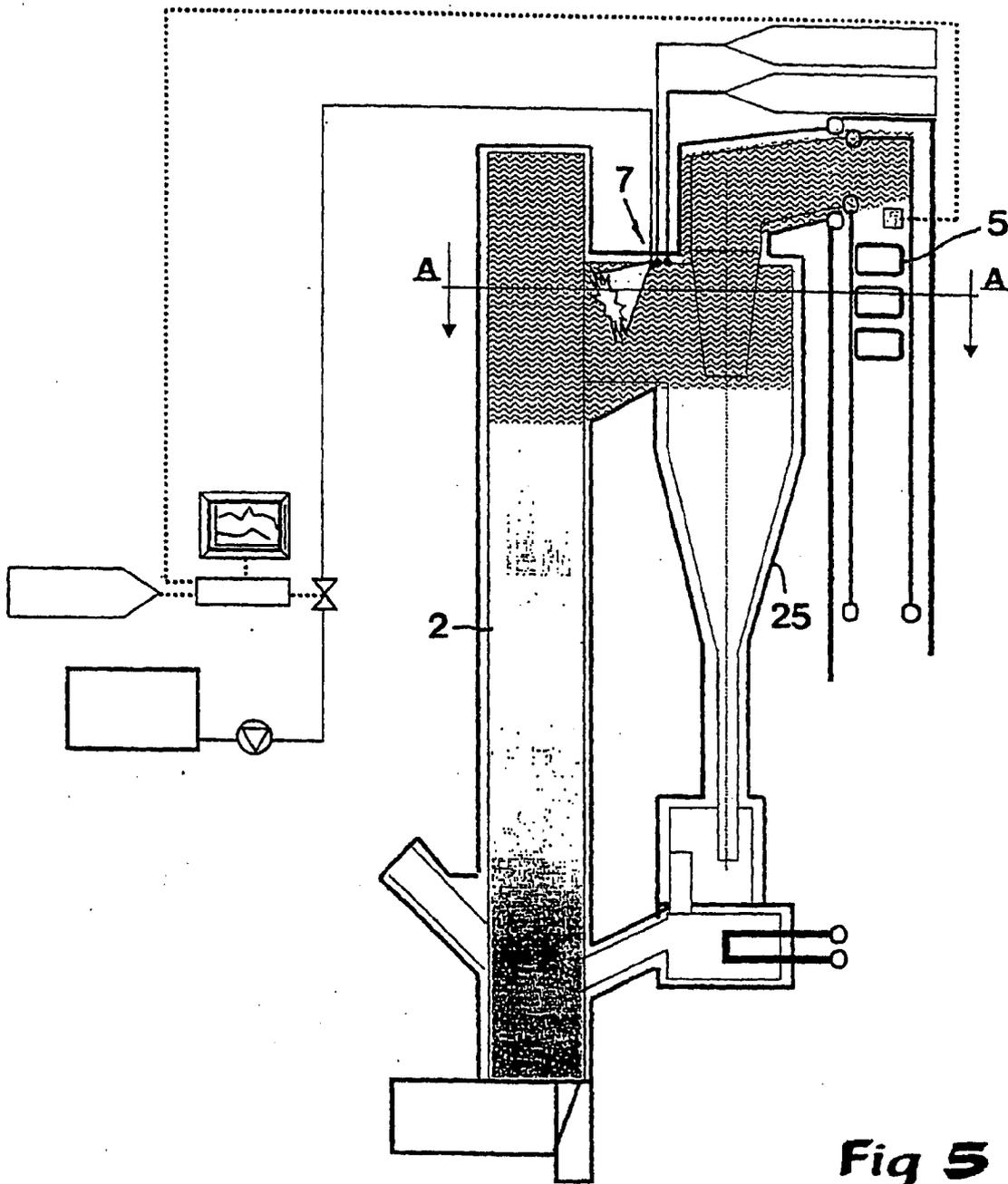


Fig 4



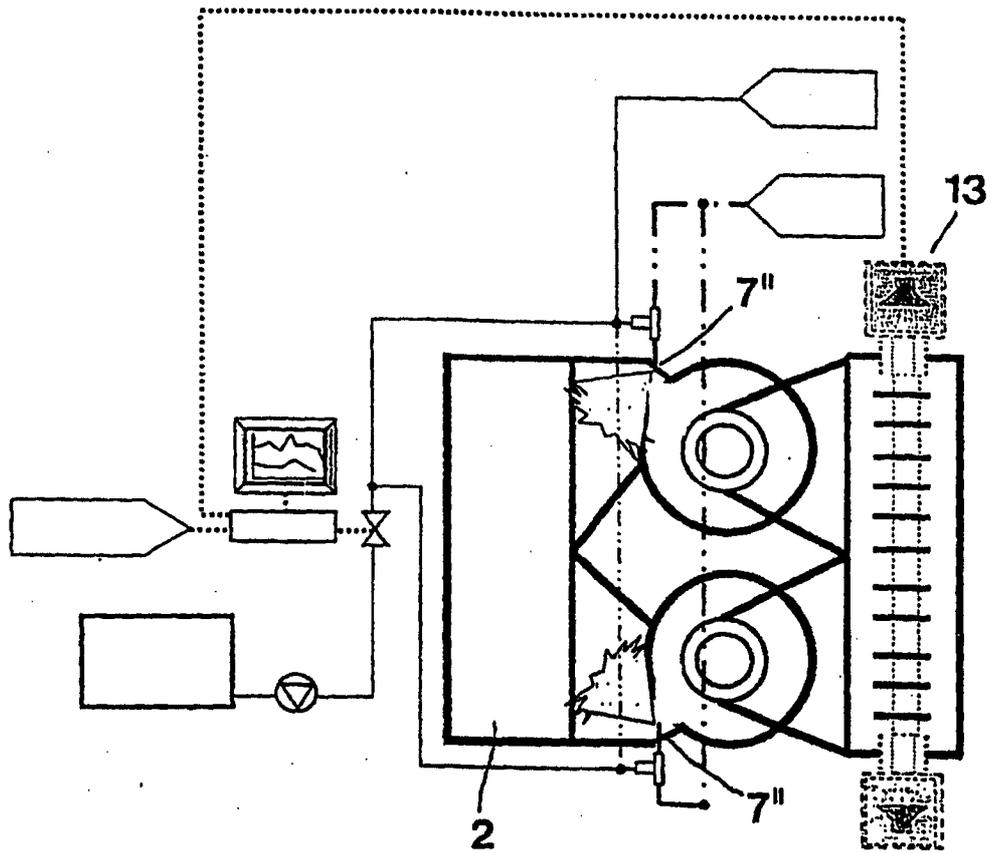


Fig 6