



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

215 244

Int.Cl.³

3(51) B 01 D 53/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 D/ 2541 920
(31) P3232080.9-43

(22) 24.08.83
(32) 28.08.82

(44) 07.11.84
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) GEBHARD, GEORG, DR. RER. NAT.; GLASER, WOLFGANG, DIPL.-ING.; HEIN, KLAUS, DR.-ING.; DE;
(73) RHEINISCH-WESTFÄLISCHES ELEKTRIZITÄTSWERK AG; ESSEN, DE

(54) **VERFAHREN ZUR TROCKENEN ENTFERNUNG VON SCHWEFELDIOXID UND ANDEREN SCHADSTOFFEN
AUS RAUCHGASEN**

(57) Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kesselfeuerungen. Dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wird ein feinkörniges Absorptionsmittel beigegeben, welches mit dem Schadstoff reagiert. Danach werden feinkörnige Feststoffe aus den Rauchgasen mit Hilfe eines Feststoffabscheiders abgeschieden. Die abgeschiedenen Feststoffe werden, gegebenenfalls nach chemischer oder mechanischer Aufbereitung, ganz oder teilweise dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben und wirken ihrerseits als Absorptionsmittel.

Berlin, den 20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich gattungsgemäß auf ein Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kesselfeuerungen, insbesondere von Kraftwerkskesselfeuerungen,

wobei dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen ein feinkörniges Absorptionsmittel beigegeben wird, welches mit den Schadstoffen reagiert,

und wobei danach feinkörnige Feststoffe aus den Rauchgasen mit Hilfe eines Feststoffabscheiders abgeschieden werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Absorptionsmittel für die trockene Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kraftwerkskesselfeuerungen bestehen hauptsächlich aus einer feinkörnigen, anorganischen Erdalkaliverbindung, insbesondere einer Calcium- und/oder einer Magnesium-Verbindung, vorzugsweise in Form von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten.

Absorptionsmittel meint im Rahmen der Erfindung insbesondere Calciumcarbonat. Das Absorptionsmittel kann mit einem Zusatz versehen und dadurch bezüglich seiner Reaktivität, anders ausgedrückt in bezug auf den Wirkungsgrad der Abscheidung, verbessert sein. Brennstoff meint alle fossilen Brennstoffe, insbesondere Kohle und auch Braunkohle (DE-PS 28 07 076).

20.12.1983

AP B 01 B/254 192/0

62 885/11

- 2 -

Bei den (aus der Praxis) bekannten Verfahren werden die ab-
geschiedenen Feststoffe verworfen, z. B. deponiert, oder auch
einer weiteren, fremden Verwendung im Rahmen der Baustoff-
industrie zugeführt. Der Verbrauch der Absorptionsmittel ist
beachtlich. Der Wirkungsgrad der Schadstoffentfernung ist
nichtsdestoweniger verbesserungsbedürftig. Rein chemisch und
stöchiometrisch könnten die Absorptionsmittel beachtlich mehr
Schadstoffe aus Rauchgasen entfernen als es tatsächlich ge-
schieht.

Allgemein ist zur Technologie der Entfernung von Schwefel-
dioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kessel-
feuerungen und insbesondere Kraftwerkskesselfeuerungen sowie
zum Verständnis der Erfindung folgendes zu bemerken:

Es ist eine Reihe von Verfahren bekannt, die eine Reinigung
der Rauchgase von fossilbeheizten Kraftwerkskesselanlagen
durchführen. Die zur Anwendung kommenden Absorptionsmittel
bestehen im wesentlichen aus Erdalkali- oder Alkaliverbindun-
gen, die eine Reaktion mit den Schadstoffen der Rauchgase ein-
gehen. Bei diesen Verfahren unterscheidet man zwischen Naß-
und Trockenverfahren. Bei den Naßverfahren leitet man das zu
behandelnde Gas durch eine Flüssigkeit, die das Absorptions-
mittel in Lösung oder in Suspension enthält. Die Trockenver-
fahren leiten das Absorptionsmittel fein verteilt in das
Rauchgas oder geben das Absorptionsmittel dem Brennstoff, bei-
spielsweise der Kohle zu, so daß die Absorption der Schad-
stoffe während deren Freisetzung durch die Verbrennung abläuft.
Die Naßverfahren haben den Vorteil des guten Wirkungsgrades.
Nachteilig sind jedoch die hohen Investitionskosten, die War-
tungsintensität der Anlagen und die Abkühlung der Rauchgase.

20.12.1983

APB 01 D/254 192/0

62 885/11

- 3 -

die im Rahmen der geltenden gesetzlichen Bestimmungen häufig eine Wiederaufheizung der Reingase erforderlich machen. Grundsätzlich sind deshalb trockene Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus Rauchgasen zu bevorzugen. Die Trockenverfahren haben aber den Nachteil des geringen Wirkungsgrades. Infolge der kurzen Verweilzeiten des Absorptionsmittels während der Verbrennung oder bei einem Kontakt mit den Rauchgasen bleibt die Ausnutzung der Absorptionsmittel sehr gering. Hierdurch entstehen einerseits erhebliche Kosten durch die notwendigerweise großen Mengen an Absorptionsmittel, andererseits ist vor allem bei der Zugabe des Absorptionsmittels zum Brennstoff die maximal erreichbare Emissionsminderung begrenzt, da die Feuerung durch die Zugabe des Absorptionsmittels zum Brennstoff nicht betriebsbeeinträchtigend belastet werden darf. Zur Verbesserung des Wirkungsgrades der trockenen Absorption hat man bisher keine befriedigende Lösung gefunden. Zwar ist vorgeschlagen worden, dem Absorptionsmittel einen Zusatz beizugeben, der die Reaktivität verbessert, nichtsdestoweniger gelten die eingangs beschriebenen Nachteile.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus Rauchgasen von Kraftwerkskesselfeuerungen, das es ermöglicht, den Verbrauch an Adsorptionsmitteln zu reduzieren und den Wirkungsgrad der Schadstoffentfernung, aber auch die Schadstoffentfernung selbst, zu verbessern.

20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

4

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die abgeschiedenen Feststoffe als Absorptionsmittel zu verwenden.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung, daß die abgeschiedenen Feststoffe ganz oder teilweise dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben werden. Beispielsweise können die abgeschiedenen Feststoffe dem feinkörnigen Absorptionsmittel beigemischt werden. Sie können aber auch (ohne Beimischung von gleichsam jungfräulichem Absorptionsmittel) als Absorptionsmittel dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen beigegeben werden. Zuführung zu den Rauchgasen umfaßt auch Einführung in die Brennkammer.

Die abgeschiedenen Feststoffe bestehen hauptsächlich aus den Stoffen, die durch die Reaktion des Absorptionsmittels mit den Schadstoffen entstanden sind, restlichem, unverbrauchtem Absorptionsmittel und Flugasche. - Die Erfindung

- 5 -
- 6 -

geht von der überraschenden Tatsache aus, daß die abgeschiedenen Feststoffe ihrerseits als Absorptionsmittel wirksam sind, und zwar trotz ihres Anteils an Flugasche. Sie könnten, im Gegensatz zu den eingangs genannten jungfräulichen oder primären Absorptionsmitteln als sekundäre Absorptionsmittel bezeichnet werden. Auch der Flugascheanteil wirkt absorbierend auf die Schadstoffe. Das gilt insbesondere dann, wenn nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung die abgeschiedenen Feststoffe mit Wasser und/oder Wasserdampf aufbereitet und danach dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben werden. Das gilt aber insbesondere auch dann, wenn die abgeschiedenen Feststoffe durch einen Mahlvorgang aufbereitet und danach dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben werden. Im allgemeinen wird man im Rahmen der Erfindung die abgeschiedenen Feststoffe zumindest einmal dem Absorptionsmittel beigegeben oder als Absorptionsmittel einsetzen. Man kann aber auch einen Teil der abgeschiedenen Feststoffe, gegebenenfalls auch nach der beschriebenen Aufbereitung, kontinuierlich im Kreislauf führen und den Rest durch jungfräuliches Absorptionsmittel ersetzen. In der Ausführungsform, bei der die Absorptionsmittel in die Rauchgase eingebracht werden, lehrt die Erfindung, daß auch die abgeschiedenen Feststoffe, gegebenenfalls zusammen mit jungfräulichem Absorptionsmittel, bei einer Temperatur von 100 bis 1100 °C, vorzugsweise von 100 bis 700 °C, in die Rauchgase eingeführt werden. Im Rahmen der Erfindung arbeitet man insbesondere dann vorteilhaft, wenn als jung-

- 6 -

fräuliches Absorptionsmittel Erdalkalicarbonat oder Hydroxide eingesetzt und dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen beigegeben werden. In der Feuerung bzw. in den Rauchgasen entstehen aus den Carbonaten und Hydroxiden Oxide. Die Reaktionsfähigkeit der Oxide ist geringer als die der Carbonate und noch geringer als die der Hydroxide. Werden die abgeschiedenen Feststoffe in der angegebenen Weise mit Wasser und/oder Wasserdampf aufbereitet, so werden die Erdalkalioxide durch eine einfache Reaktion in die wirksameren Erdalkalihydroxide überführt. Die Behandlung der abgeschiedenen Feststoffe mit Wasser oder Wasserdampf ist zwar auch vorteilhaft, weil durch den exothermen Vorgang der Hydroxidbildung eine Temperaturerhöhung eintritt, die ihrerseits wiederum die Reaktivität der abgeschiedenen Feststoffe als Absorptionsmittel steigert. Gleichzeitig geht weniger Wärme durch die Zumischung der Feststoffe zu den Rauchgasen verloren, wenn das Absorptionsmittel den Rauchgasen zugegeben wird. Um die abgeschiedenen Feststoffe mit Wasser oder Wasserdampf aufzubereiten, genügt es im allgemeinen, sie mit diesen Substanzen zu besprühen. Aber auch wenn die Aufbereitung eine mechanische Aufbereitung im Sinne einer Mahlung ist, erhält man eine wesentliche Verbesserung der Reaktivität der rückgeführten Feststoffe als Absorptionsmittel. Mahlung meint Behandlung in Desintegratoren, Schlägerradmühlen und dgl. Bei der Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen reagieren die Partikel des Absorptions-

7
- 8 -

mittels vorrangig an der Oberfläche unter Bildung von Sulfaten. Diese oberflächliche Umwandlung kann eine Protektion des Inneren des Absorptionsmittels verursachen. Bei einer Aufbereitung durch Mahlung werden diese Oberflächenschichten entfernt und die Körner des Feststoffes werden für die Absorption aktiviert. Der Ausdruck Aufbereitung durch Mahlung umfaßt in diesem Sinne auch einen Mahlvorgang Korn an Korn, wie er beispielsweise in Rüttelanlagen eintritt. Insbesondere liegt es im Rahmen der Erfindung, die durch Mahlung aufzubereitenden Feststoffe dem Brennstoff Kohle vor einer Kohlenmahlanlage beizumischen, wobei bei der Mahlung einerseits eine Mahlung des Brennstoffes und gleichzeitig eine Aufbereitung der Feststoffe zum Zwecke der Erhöhung ihrer Aktivität als Absorptionsmittel und außerdem die erforderliche Durchmischung erreicht werden. Es versteht sich, daß eine besonders weitreichende Verbesserung der Aktivität der als Absorptionsmittel eingesetzten Feststoffe erreicht wird, wenn einerseits die beschriebene chemische Aufbereitung mit Wasser und/oder Wasserdampf und andererseits eine mechanische Aufbereitung durch einen Mahlvorgang kombiniert werden.

Die erreichten Vorteile sind zusammengefaßt darin zu sehen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Verbrauch an Absorptionsmittel beachtlich reduziert ist. Gleichzeitig wird der Wirkungsgrad der Schadstoffentfernung verbessert. Es versteht sich, daß im Rahmen eines erfindungsgemäßen Verfahrens aus den Rauchgasen von Kesselfeuerungen nicht

20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

8
- 9 -

nur Schwefeldioxid, sondern auch andere Stoffe entfernt werden, wie beispielsweise Fluor und Chlor und deren Verbindungen. Auch insoweit wirken sich die erfindungsgemäßen Maßnahmen vorteilhaft aus.

20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

g
- 10 -

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist im folgenden anhand von drei Ausführungsbeispielen näher beschrieben:

Zur trockenen Entschwefelung der Rauchgase werden dem Brennstoff eine Elektrofilterasche (Absorptionsmittel 1), eine aufgemahlene Elektrofilterasche (Absorptionsmittel 2) und eine gemahlene und mit Wasser versetzte Elektrofilterasche (Absorptionsmittel 3) zugesetzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Der Wiedereinsatz der nach der trockenen Entschwefelung abgeschiedenen Feststoffe als Absorptionsmittel führt zu einem

10
- 11 -

Entschwefelungsgrad von 53,6 %. Die Absorptionseigenschaften der Filterasche werden bereits bei 2 %igem Zusatz zum Brennstoff um ca. 12 % durch eine Mahlung, um ca. 20 % durch Kombination von Mahlung und Behandlung mit Wasser, gesteigert. Hierdurch wird die Ausnutzung des jungfräulichen Absorptionsmittels erheblich gesteigert.

	Rauchgaszusammensetzung			Entschwefelungsgrad %
	SO ₂ mg/m ³	CO ₂ Vol. %	O ₂ Vol. %	
ohne Absorptionsmittel	7120	14,8	5,0	-
Absorptionsmittel 1: 2 % Ca-Zusatz zum Brennstoff	3260	14,6	5,2	53,6
ohne Absorptionsmittel	7460	14,0	5,8	-
Absorptionsmittel 2: 2 % Ca-Zusatz zum Brennstoff	2960	14,1	5,7	60,5
ohne Absorptionsmittel	7290	13,8	6,0	-
Absorptionsmittel 3: 2 % Ca-Zusatz zum Brennstoff	2655	14,2	5,6	64,6

20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeldioxid und anderen Schadstoffen aus den Rauchgasen von Kesselfeuerungen, insbesondere Kraftwerkskesselfeuerungen,

wobei dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen ein feinkörniges Absorptionsmittel beigegeben wird, welches mit den Schadstoffen reagiert,

und wobei danach feinkörnige Feststoffe aus den Rauchgasen mit Hilfe eines Feststoffabscheiders abgeschieden werden, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe ganz oder teilweise dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe dem feinkörnigen Absorptionsmittel beigemischt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe (ohne Beimischung von gleichsam jungfräulichem Absorptionsmittel) als Absorptionsmittel dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen beigegeben werden.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe durch Behandlung mit Wasser und/oder mit Wasserdampf aufbereitet und danach dem Brennstoff oder den Rauchgasen beigegeben werden.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet

20.12.1983

AP B 01 D/254 192/0

62 885/11

¹²
- 13 -

dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe durch Mahlen aufbereitet und danach dem Brennstoff und/oder den Rauchgasen wieder beigegeben werden.

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe zumindest einmal dem Absorptionsmittel beigegeben werden oder als Absorptionsmittel eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil der abgeschiedenen Feststoffe, gegebenenfalls nach Aufbereitung, kontinuierlich im Kreislauf geführt und der Rest durch jungfräuliches Absorptionsmittel ersetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7 in der Ausführungsform, bei der das Absorptionsmittel in die Rauchgase eingebracht wird, gekennzeichnet dadurch, daß die abgeschiedenen Feststoffe, gegebenenfalls mit dem jungfräulichen Absorptionsmittel, bei einer Temperatur von 100 bis 1100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 700 °C, in die Rauchgase eingebracht werden.