



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **243 216 A1**

4(51) B 01 D 53/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP B 01 D / 284 187 6 (22) 12.12.85 (44) 25.02.87

---

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD  
(72) Leonhardt, Jürgen, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Klenert, Peter, Dipl.-Ing.; Mehnert, Reiner, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Modes, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Popp, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Schlegel, Herbert, Dipl.-Chem., DD

---

(54) Verfahren zur strahleninduzierten Reduzierung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes in Rauchgasen

---

(57) Durch Kombination der Verfahrensparameter: Bestrahlung des Rauchgases mit Elektronen im Energiebereich von 50 bis 500 keV, Zusatz von Ammoniak und Anlegen eines elektrischen Feldes mit Feldstärken bis zu 200 V/cm wird die energetische Ausbeute bei der strahleninduzierten Reduzierung des SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Gehaltes von Rauchgasen wesentlich verbessert. Es reichen Elektronenenergien im Bereich von 50 bis 500 keV und Bestrahlungsdosen von 0,4 bis 1 Mrad aus.

### Erfindungsanspruch:

Verfahren zur strahleninduzierten Reduzierung des SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Gehaltes von Rauchgasen durch Bestrahlung des Rauchgases mit beschleunigten Elektronen, Zusatz von Ammoniak oder einem anderen für die Bildung von Sulfat oder Nitrat geeigneten Reagens vor oder während der Bestrahlung und Anlegen eines elektrischen Feldes, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Energien der Elektronen im Bereich von 50 bis 500 keV und die Bestrahlungsdosen im Bereich von 0,4 bis 1 Mrad liegen, während die Feldstärke des elektrischen Feldes bis zu 100 V/cm beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zu strahleninduzierten Reduzierung des SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Gehaltes in Rauchgasen von Kraftwerken.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur strahlenchemischen Umwandlung von SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> mit dem Ziel seiner Entfernung aus Rauchgasen streben die gleichzeitige Beseitigung der Stickoxide an. So wird z. B. angegeben (US 3869362), daß bei Bestrahlung mit Elektronen ( $6,45 \times 10^3 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ) in einem Gasstrom von  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  mit 1000 ppm SO<sub>2</sub>, 990 ppm NO<sub>2</sub> und 3% O<sub>2</sub> und einer Temperatur von 150°C eine 100%ige Umwandlung der beiden Schadstoffe erzielt werden kann.

Um die Energieausbeute der strahlenchemischen Reaktionen zu verbessern, wurde vorgeschlagen (DD-WP 149611), zusätzlich ein elektrisches Feld hoher Stärke anzulegen, um die durch die Bestrahlung im Gas erzeugten freien Elektronen zu beschleunigen. Die beschleunigten Elektronen bilden bei ihrer Wanderung zur Anode Radikale des SO<sub>2</sub>, ohne bereits merklich zu ionisieren. Die SO<sub>2</sub>-Radikale bewirken eine Vergrößerung der Umwandlungsrate gegenüber dem feldfreien Betrieb. Nachteilig sind jedoch die hohen erforderlichen Feldstärken. Es wurde deshalb vorgeschlagen (DD-WP 200550), die Feldstärke so zu wählen, daß die Primärrekombination der durch die Strahlung gebildeten Ionenpaare verringert wird und ein Teil der nichtrekombinierenden Elektronen mit SO<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Molekülen negative Ionen bildet, aber noch keine Anregungen stattfinden. Die dafür erforderlichen Feldstärken liegen bei 10 bis 200 V/cm.

Beim japanischen sog. EDARA-Verfahren (Rad. Phys. Chem. **18** (1981) 398) wird das Rauchgas, dem vorher Ammoniak zugesetzt wird, mit Dosen von 4 Mrad mittels Elektronenbeschleunigern homogen bestrahlt, wobei SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> radikalisch zu SO<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> oxidiert werden. Nach der Reaktion mit Ammoniak fallen die Reaktionsprodukte als Ammoniumsulfat bzw.

Ammoniumnitrat trocken an und können als Dünger für basische Böden genutzt werden. Nachteile dieses Verfahrens liegen in der relativ geringen Energieausbeute der Radikalbildung, da im Mittel 7 eV pro Oxidationsakt aufgewandt werden müssen. Das bedeutet, daß im Falle von Kohlekraftwerken, die Kohle mit einem Schwefelgehalt von 0,5% erhalten, mehr als 5% der erzeugten Elektroenergie für die Beseitigung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus den Rauchgasen erforderlich sind. Die Beschleuniger haben relativ hohe Energien (ca. 1 MeV) und sind mit Ablenkeinheiten zur Strahlführung über den Querschnitt des Rauchkanals ausgestattet, was erhöhte Aufwendungen erfordert.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die weitere Senkung des Energieverbrauchs für die Beseitigung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus Rauchgasen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur strahleninduzierten Reduzierung des SO<sub>2</sub>- und des NO<sub>x</sub>-Gehaltes von Rauchgasen anzugeben, bei dem die Reaktionsprodukte in trockener Form anfallen.

Die Aufgabe wird durch Kombination der folgenden Verfahrensparameter gelöst:

- Bestrahlung des Rauchgases mit beschleunigten Elektronen, deren Energie im Bereich von 50 bis 500 keV liegt, mit Bestrahlungsdosen von 0,4 bis 1 Mrad.
- Zusatz von Ammoniak oder einem anderen geeigneten Reagens zur Bildung von festem Sulfat bzw. Nitrat vor oder während der Bestrahlung und
- Anlegen eines elektrischen Feldes mit Feldstärken bis zu 200 V/cm.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen die energetische Ausbeute um den Faktor 5 gegenüber den bisher bekannten Verfahren verbessert wird; ein Effekt, der nicht vorauszusehen war.

Das vorgeschlagene Verfahren erfordert keine homogene Bestrahlung des gesamten Rauchgasvolumens in der Reaktionszone. Damit aber eröffnet sich die Möglichkeit, auch Niederenergiebeschleuniger einzusetzen, was einen wesentlichen Fortschritt bedeutet, da solche Beschleuniger einen geringeren Aufwand erfordern und einfacher handhabbar sind.

Niederenergiebeschleuniger senken außerdem den Aufwand für die erforderlichen Abschirmungen. Die Zulässigkeit inhomogener Tiefendosisverteilungen im Rauchgas erschließt außerdem die Möglichkeit, gepulste Spannungsversorgung für die Beschleuniger anzuwenden.

Die Bestrahlung des Rauchgases kann von einer Seite oder auch von zwei Seiten erfolgen, wobei der Einsatz von Elektronenbeschleunigern mit sog. Flachstahl besonders vorteilhaft ist. Die Energien der beschleunigten Elektronen liegen im Bereich von 50 bis 500 keV.

Zur Durchführung des Verfahrens wird eine Reaktionszelle eingesetzt, in der Metallelektroden, z. B. in Form von Netzen, zur Erzeugung des erforderlichen elektrischen Feldes installiert sind. Fenster in der Wand der Zelle erlauben den Eintritt der beschleunigten Elektronen. Der Reaktionszelle ist ein Abscheider (z. B. ein Zyklon) für die Sammlung der Reaktionsprodukte nachgeschaltet.

#### Ausführungsbeispiel

Die Figur zeigt das Schema einer Reaktionszelle.

Die Reaktionszelle besteht aus einem Keramikgefäß 1, in dem Metallnetze 2 aus Nickel als Elektroden isoliert voneinander in einem Abstand von 16 cm zueinander montiert sind. An beiden Seiten des Keramikgefäßes 1 sind Titanfenster 3 angebracht, die gleichzeitig die Austrittsfenster für den Elektronenstrahl der beiden Niederenergieelektronenbeschleuniger I und II bilden. Die Fensterdicke beträgt  $15 \mu\text{m}$  bei einer Flächenmasse von  $0,65 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ . Katoden 6 haben die Form eines Zylinders und werden von einer Bleiabschirmung 4 umgeben, so daß im Abstand von 1 m die geforderten Strahlenschutzgrenzwerte erreicht werden. Es wird ein Flachstahl einer Länge von 1 m erzeugt. Über das Kabel 7 erfolgt die Hochspannungszuführung.

Durch die Reaktionszelle 1 wird Rauchgas, dem Ammoniak zugesetzt wird, mit einem Volumenstrom von  $1,4 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$  geleitet. Das Rauchgas enthält 1 000 ppm  $\text{SO}_2$  und 990 ppm  $\text{NO}_x$ . An die Elektroden 2 ist eine Gleichspannung angelegt, so daß zwischen ihnen eine Feldstärke von 100 V/cm herrscht. Beim Durchgang des Rauchgases durch die Zelle 1 erhält es eine Dosis von 0,4 Mrad (die elektrische Leistung der beiden Beschleuniger beträgt jeweils 7 kW). Nach Verlassen des der Reaktionszelle nachgeschalteten Zyklons sind im Rauchgas noch 200 ppm  $\text{SO}_2$  und 400 ppm  $\text{NO}_x$  enthalten, d. h. es erfolgt eine 80%ige bzw. 60%ige Reduzierung.

