



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 542 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2914/86

(51) Int.Cl.⁵ : **B01D 53/34**

(22) Anmeldetag: 31.10.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1992

(45) Ausgabetag: 25. 1.1993

(30) Priorität:

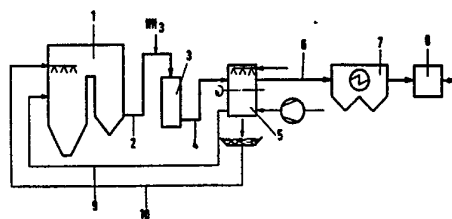
2.11.1985 DE 3539001 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

RWE ENERGIE AKTIENGESELLSCHAFT
D-4300 ESSEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR MINDERUNG DES GEHALTES AN STICKOXIDEN IM RAUCHGASSTROM EINES KRAFTWERKSKESSELS MIT RAUCHGASREINIGUNGSANLAGE

(57) Verfahren zur Minderung des Gehaltes an Stickoxiden im Rauchgasstrom eines Kraftwerkskessels mit Rauchgasreinigungsanlage, wobei dem Rauchgasstrom vor einem Reaktor NH_3 beigegeben wird und in dem Reaktor und/oder in nachgeschalteten Aggregaten ammoniumhaltige Niederschläge gebildet werden, die von Zeit zu Zeit abgewaschen werden, wobei ein NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser anfällt. Das Abwasser wird in den Kraftwerkskessel eingeführt und das NH_3 - bzw. die NH_4 -haltigen Substanzen des Abwassers werden in dem Kraftwerkskessel zersetzt.



AT 395 542 B

Die Erfindung bezieht sich gattungsgemäß auf ein Verfahren zur Minderung des Gehaltes an Stickoxiden im Rauchgasstrom eines Kraftwerkskessels mit Rauchgasreinigungsanlage, wobei dem Rauchgasstrom vor einem Reaktor NH_3 beigegeben wird und in dem Reaktor und/oder in nachgeschalteten Aggregaten ammoniumhaltige Niederschläge gebildet werden, die von Zeit zu Zeit abgewaschen werden, wobei ein NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser anfällt. In dem Reaktor kann eine selektive katalytische Reduktion oder, bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C, eine nichtkatalytische Reduktion erfolgen. Auch in anderen Bereichen eines Kraftwerksbetriebes fällt NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser an, z. B. bei der nassen Behandlung von Flugasche oder in Rauchgasreinigungsanlagen. Es versteht sich, daß in der modernen Technik ein Kraftwerkskessel regelmäßig mit einer Rauchgasreinigungsanlage kombiniert ist, in der auch eine Entstaubung und eine Schwefelreinigung durchgeführt werden.

Im Rahmen der bekannten gattungsgemäßen Maßnahmen (vgl. Druckschrift „EPRI CS-3603, Project 1256-7“, Final Report October 1984) kann das Abwasser nicht ohne weiteres dem öffentlichen Abwassernetz aufgegeben werden, es bedarf vielmehr in aufwendiger Weise zum Zwecke der Entsorgung einer chemischen und/oder biologischen Reinigung.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, das gattungsgemäße Verfahren so zu führen, daß eine besondere Entsorgung von NH_3 - bzw. NH_4 -haltigem Abwasser nicht mehr erforderlich ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung, daß das NH_3 - bzw. NH_4 -haltige Abwasser in den Kraftwerkskessel eingeführt wird und das NH_3 - bzw. die NH_4 -haltigen Substanzen in dem Kraftwerkskessel zersetzt werden.

Die Erfindung nutzt die Tatsache, daß die Zersetzungsprodukte des NH_3 bzw. NH_4 , die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von dem Rauchgas aufgenommen werden, in der ohnehin vorhandenen Rauchgasreinigungsanlage aus den Rauchgasen entfernt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform ist in diesem Zusammenhang dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser in den Feuerraum des Kraftwerkskessels eingeführt wird. Das Abwasser kann aber auch dem Brennstoff beigegeben und mit dem Brennstoff in die Kraftwerksfeuerung eingebracht werden. Ein anderer Vorschlag besteht darin, das Abwasser dem Verbrennungsluftstrom beizugeben und mit diesem in die Kraftwerkskesselfeuerung einzubringen. In all diesen Fällen entstehen aus den NH_3 - bzw. den NH_4 -haltigen Substanzen hauptsächlich Stickoxide, die in dem für die selektive katalytische Reduktion eingerichteten, ohnehin vorhandenen Reaktor entfernt werden. Das Abwasser kann aber auch in feiner Verteilung in das Rauchgas des Kraftwerkskessels eingebracht werden. Das Verfahren läßt sich insoweit so führen, daß auch oder hauptsächlich NH_3 entsteht, welches in dem Reaktor wirksam wird, so daß die Menge des dort beizugebenden NH_3 reduziert werden kann. Es versteht sich, daß auch anderes, im Kraftwerksbetrieb anfallendes NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser in den Kraftwerkskessel eingeführt werden kann.

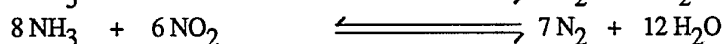
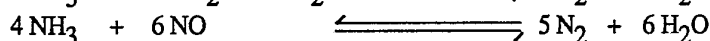
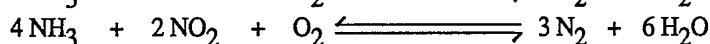
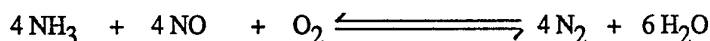
Die erreichten Vorteile sind darin zu sehen, daß eine besondere Behandlung des bei dem gattungsgemäßen Verfahren oder auf andere Weise in einem mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kraftwerk anfallenden NH_3 - bzw. NH_4 -haltigen Abwassers zum Zwecke der Entsorgung nicht mehr erforderlich ist. Das NH_3 - bzw. die NH_4 -haltigen Substanzen werden bei hoher Temperatur zersetzt und durch Aggregate der ohnehin vorhandenen Rauchgasreinigungsanlage aus dem Rauchgasstrom herausgenommen oder sogar im Betrieb solcher Aggregate ausgenutzt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung ausführlicher erläutert.

Die einzige Figur zeigt ein Verfahrensschema mit Kraftwerkskessel, Reaktor für eine selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden und weiterer Rauchgasreinigungsanlage.

In dem Verfahrensschema erkennt man den Kraftwerkskessel (1), aus dem die Rauchgase über die Leitung (2) abgezogen werden. Sie treten in den für eine selektive katalytische Reduktion eingerichteten Reaktor (3) ein. Zuvor wird, wie eingetragen, NH_3 beigegeben. Die in dem Reaktor (3) behandelten Rauchgase gelangen über die Leitung (4) in einen Luftvorwärmer (5) und über die Leitung (6), in ein Elektrofilter (7). Eine Rauchgasreinigungsanlage (8) schließt an. Der Luftvorwärmer (5) wird von Zeit zu Zeit durch Waschen von Ablagerungen befreit. Dabei fällt NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser an. Es wird über die Leitungen (9, 10) in den Kraftwerkskessel (1) eingeführt. Zur Verfahrensweise insgesamt ist folgendes beachtlich:

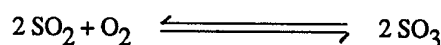
Zur katalytischen Reduktion der Stickoxide wird dem Rauchgas vor Eintritt in den Reaktor (3) als Reduktionsmittel Ammoniak zugegeben, das am Katalysator nach folgenden Hauptgleichungen reagiert:



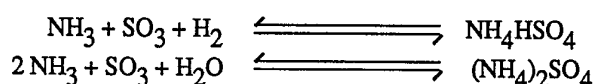
Die Reduktion ist unvollkommen, so daß ein Teil des zudosierten Ammoniaks die Katalysatoren als sog. Schlupf unregiert passiert oder mit anderen Rauchgaskomponenten, z. B. mit Schwefeltrioxid, Ammoniakverbindungen bildet. Die Höhe des NH_3 -Schlupfs ist je nach spezifischen Katalysatorvolumen, -oberfläche, -geometrie und -zusammensetzung unterschiedlich und auch abhängig von der jeweiligen Brennstoff- und Rauchgaszusammensetzung sowie der Reaktionstemperatur. Beispielhafte NH_3 -Schlupfwerte nach einer für 80 % NO_x -Minderung ausgelegten SCR-Anlage sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

	Molares Verhältnis NH_3/NO_x (vor Katalysator)	NO_x -Reduktionsgrad (%)	NH_3 -Schlupf mg/m^3
	0,76	75	3
	0,81	80	4
	0,87	85	6
	0,93	90	11
	1,03	95	20

Als nachteiliger Nebeneffekt kann am Katalysator im Reaktor (3), ein Teil des im Rauchgas vorhandenen Schwefeldioxids nach der Gleichung



zu Schwefeltrioxid konvertiert werden, das mit unregiertem Ammoniak und Wasser weiterreagiert:

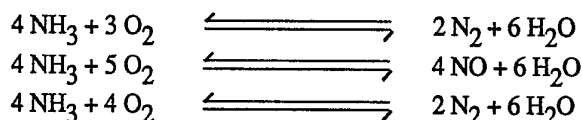


Die entstandenen Ammoniumsalze, insbes. Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 kondensieren und desublimieren bei Temperaturen von kleiner 300 °C und können zusammen mit Flugstäuben zu betrieblichen Problemen, wie Zusetzen und Korrosion hauptsächlich im nachgeschalteten Luftvorwärmer (5) führen. Die Salze sind in der Regel leicht wasserlöslich und können über wasser- oder dampfbeaufschlagte Reinigungsvorrichtungen entfernt werden.

Für eine Waschung, die während eines Kesselstillstands erfolgt, werden ca. 3 bis 5 m³ Waschwasser pro MW elektrische Leistung verbraucht. Für die Zusammensetzung des anfallenden Abwassers haben sich für die wichtigsten Parameter folgende Bandbreiten an Analysenwerten herausgestellt:

Feststoffgehalt	mg/l	5.000 - 10.000
Ammonium (NH_4^+)	mg/l	200 - 600
Sulfat (SO_4^{2-})	mg/l	10.000 - 20.000
pH-Wert		1 - 5

Das NH_3 - bzw. NH_4 -beladene Abwasser wird im Ausführungsbeispiel während des Kesselbetriebs in den Kraftwerkskessel (1) geleitet und ins Rauchgas verdunstet. Das bei der Verdampfung des Abwassers freiwerdende NH_3 kann je nach Rauchgastemperatur oxidieren, z. B. nach der Gleichung



oder entsprechend schon angeführter Gleichungen Stickoxide reduzieren

Beispielhafte Stoffbilanz:

	Rauchgasvolumenstrom:	$1 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{h}$
5	Abwassermenge/Waschung des Luftvorwärmers (5):	1200 m^3
	NH_4^+ -Gehalt im Abwasser:	400 mg/l
10	Ins Rauchgas verdüster Abwassermassenstrom:	$10 \text{ m}^3/\text{h}$
	Zeitraum der Abwasserverdüsung:	120 h
	Verdüser NH_4^+ -Massenstrom:	4 kg/h
15	Während der Verdampfung entstehende NH_3 -Menge:	$3,8 \text{ kg/h}$
	produzierte NO-Menge bei vollständiger Oxidation des NH_3 nach „ $4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2\text{O}$ “:	$6,7 \text{ kg/h}$
20	Anstieg der NO-Konzentration im Rauchgas, gerechnet als NO_2 :	$10,2 \text{ mg/m}^3$

25

PATENTANSPRÜCHE

30

35

1. Verfahren zur Minderung des Gehaltes an Stickoxiden im Rauchgasstrom eines Kraftwerkskessels mit Rauchgasreinigungsanlage, wobei dem Rauchgasstrom vor einem Reaktor NH_3 beigegeben wird und in dem Reaktor und/oder in nachgeschalteten Aggregaten ammoniumhaltige Niederschläge gebildet werden, die von Zeit zu Zeit abgewaschen werden, wobei ein NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser anfällt, **dadurch gekennzeichnet**, daß das NH_3 - bzw. NH_4 -haltige Abwasser in den Kraftwerkskessel eingeführt wird und das NH_3 bzw. die NH_4 -haltigen Substanzen des Abwassers in dem Kraftwerkskessel zersetzt werden.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abwasser in den Feuerraum des Kraftwerkskessels eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abwasser dem Brennstoff beigemischt und mit dem Brennstoff in die Kraftwerkskesselfeuerung eingebracht wird.

45

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abwasser dem Verbrennungsluftstrom beigegeben und mit diesem in die Kraftwerkskesselfeuerung eingebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abwasser in feiner Verteilung in die Rauchgase des Kraftwerkskessels eingebracht wird.

50

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß auch anderes, im Kraftwerksbetrieb anfallendes NH_3 - bzw. NH_4 -haltiges Abwasser in den Kraftwerkskessel eingeführt wird.

55

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

