



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **239 344 A1**

4(51) **B 01 D 53/34**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 278 667 5

(22) 17.07.85

(44) 24.09.86

(71) ORGREB-Institut für Kraftwerke, 7544 Vetschau, DD

(72) Kahl, Dieter, Dr.-Ing.; Richter, Werner, Dipl.-Phys.; Hockun, Fritz, Dipl.-Ing.; Schmidt, Lothar, Dipl.-Ing.; Götert, Thomas, Dipl.-Chem.; Lange, Andreas; Graf, Dieter, Dipl.-Ing.; Stieberitz, Gerhard; Weidlich, Hans-Günter, Dr.-Ing.; Noack, Klaus, DD

(54) **Verfahren zur Rauchgasentschwefelung mit Additiven**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rauchgasentschwefelung von Kohlefeuerungen mittels Additiven, wobei durch Verfahrenskopplung neben einer effektiven Schadstoffreduzierung im Rauchgas eine gleichzeitige Wärmerückgewinnung ermöglicht wird. Dies wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß

- a) in den Feuerungsprozeß basische Additive vor einer Wärmeauskopplung in einer Säuretaupunktabsenkung erreichenden Menge eingegeben werden,
- b) nach den Nachschaltheizflächen die Rauchgastemperatur unter den ursprünglichen Säuretaupunkt separat abgesenkt wird und
- c) danach eine Additiv-Suspension in einer den Wassertaupunkt im nachfolgenden Abgastrakt nicht unterschreitenden Menge beigemischt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Rauchgasentschwefelung mit Additiven, **gekennzeichnet dadurch**, daß
 - a) in den Feuerungsprozeß basische Additive vor einer Wärmeauskopplung in einer Säuretaupunktabsenkung erreichenden Menge eingegeben werden,
 - b) nach den Nachschaltheizflächen die Rauchgastemperatur unter den ursprünglichen Säuretaupunkt separat abgesenkt wird und
 - c) danach eine Additiv-Suspension in einer den Wassertaupunkt im nachfolgenden Abgastrakt nicht unterschreitenden Menge beigemischt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das basische Additiv mit dem Brennstoff und/oder in dem Bereich nach der Feuerzone und/oder mit dem Sauerstoffträger der Feuerung und/oder in die Peripherie der Brennerflamme und/oder in der weiteren Brennkammer eingegeben wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als basisches Additiv ein schadstoffabsorbierender Feststoff bzw. Feststoffgemische in feinstteiliger Form, vorzugsweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 und Kraftwerksasche oder Gas, z. B. NH_3 , verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine ein- oder mehrstufige Zugabe durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das basische Additiv im Feuerungsprozeß mit dem Gasstrom und/oder entgegen dem Gasstrom und/oder in einem Winkel zum Gasstrom eingegeben wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Additiv-Suspension aus physikalisch und chemisch aufbereiteten (aktivierten) KW-Aschen, Rezirkulat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Flüssigkeiten, wie Wasser, Abwässer, Kühlwasser, alkalische Abwässer und Schlämme, wie Rückständen der Wasser- bzw. Abwasserbehandlung, alkalische Regenerationsabwässer, Reaktorschlamm und/oder Rotschlamm besteht.
7. Verfahren nach Punkt 1 und 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Additiv-Suspension im Abgastrakt oder einem Reaktor mittels geeigneter Zerstäubungseinrichtungen im Gleich- oder Gegenstrom zugegeben wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, 6 und 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß nach Suspensionszerstäubung stromabwärts eine Zugabe von angefeuchtem Additiv erfolgt.
9. Verfahren nach Punkt 1, 6, 7 und 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Abgastrakt oder Reaktor ein Trockenadditiv eingegeben und stromabwärts eine zerstäubte Flüssigkeit zudosiert wird.
10. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die im Abscheider anfallenden Feststoffe selektiert und anschließend als Additive dem Prozeß wieder zugeführt werden.
11. Verfahren nach Punkt 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aus dem Reaktor mit dem Gasstrom nicht ausgetragenen Feststoffe als Additiv verwendet werden.
12. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Verwendung eines mehrstufigen Elektroabscheiders die damit verbundene Selektion der aus dem Rauchgas abgeschiedenen Feststoffe zur Auswahl einer als Additiv geeigneten Fraktion genutzt wird.
13. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die basischen Additive vor dem Einbringen fein aufgemahlen und/oder gesichtet werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rauchgasentschwefelung von Kohlefeuerungen mittels Additiven.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß beim Betrieb von großen Feuerungsanlagen, wie z. B. Dampferzeugern für die Elektro- und/oder Wärmeerzeugung, in gesteigertem Umfang auf den Umweltschutz Rücksicht genommen werden muß. Dabei sind insbesondere die Schadstoffemissionswerte der Feuerungsanlagen so niedrig wie möglich zu halten. Demgegenüber ist aus volkswirtschaftlichen Gründen ein steigendes Bedürfnis gegeben, Kohle mit geringer Qualität, insbesondere Braunkohle, einzusetzen, die beim Verbrennen einen relativ hohen Anteil an Schadstoffen erzeugt. Dabei ist im besonderen auf die Konzentration des Schwefels in Form von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid in den Rauchgasen zu achten. Die Verfahren zur Rauchgasentschwefelung lassen sich in Naß-, Halbtrocken- und Trockenverfahren gliedern. Naßverfahren erreichen zwar hohe Entschwefelungsgrade, sind aber anlagentechnisch kompliziert, verlangen einen hohen Investitionsaufwand und weisen Probleme bei der Verwertung bzw. Deponie der Endprodukte auf.

Um die Schwefelemmission zu reduzieren, wurde bereits vorgeschlagen, Additivpulver oder Additivsuspension als Adsorptionsmittel einzusetzen. Bekannte Additive sind Flugaschen, Schlacken, Kalkstein, Kalziumkarbonat, Kalziumhydroxid, Alkalikarbonat, Erdalkali-Oxid u. a. sowie wäßrige Lösungen davon (DE-OS 2919 542, DE-OS 3332 928, DE-OS 3003 220, DE-OS 3020 145).

Die Zugabe der Additive erfolgt dabei im Feuerraum in unterschiedlichster Art und Weise (DE-OS 3003 220, DE-OS 3128 903, DE-OS 3020 145, DE-OS 3306 795).

Diese bekannten Trockenadditivverfahren zeigen jedoch nicht unter allen Bedingungen günstige Ergebnisse, wobei unter anderem die Art der eingesetzten Kohle eine Rolle spielt.

Bei manchen Kohlearten ist die Entschwefelung der Rauchgase ungenügend, da es offensichtlich infolge zu hoher Feuerraumtemperaturen zu einem Totbrennen des eingesetzten kalkhaltigen Materials kommt.

Zur Erhöhung des Entschwefelungsgrades können die Additive gekühlt und mit tiefen Temperaturen in den Feuerraum gegeben werden. (DD-PS, WP B 01 D/249 958 0, DD-PS 223365 WP B01 D/256 755 2).

Additiv-Suspensionen werden in bekannter Weise in den Rohgasstrom und/oder den Abgasstrom, in Filterkammern oder einen separaten Reaktor mittels Düsen oder Rotationszerstäuber eingebracht (DE-OS 3117 835, 3219 354, 2919 542). Bekannt ist ebenfalls die Möglichkeit, die Oberflächenspannung der feinstzustäubten Additiv-Suspension durch Anlegen einer Spannungsquelle, Einwirkung von Ultrarotstrahlung und durch spezielle Zusätze zu verringern (DE-OS 3307 999). Die in einem Strom der heißen Abgase zerstäubten Tropfen der Suspension werden zu einem Pulver getrocknet, absorbieren gleichzeitig einen Teil des Schwefeldioxids, werden im Elektro- bzw. Magnetabscheider selektiert und zur Herstellung der Additivsuspension rückgeführt (US-PS 3932 587, DE-OS 2919 542, CS-PS 96 138).

Die Nachteile der genannten Verfahren sind:

- es wird keine Wärmenutzung durchgeführt,
- der Ausnutzungsgrad der Additive ist ungenügend,
- die SO_2 -Aushaltung ist nicht optimal,
- die Verfahren sind ökonomisch nicht effektiv.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, daß die relative Feuchtigkeit des Rauchgases durch dessen Abkühlung auf eine niedrigere Temperatur, welche jedoch über dem Wassertaupunkt des Rauchgases liegt, absenkt.

Das erfolgt mittels Wärmetauscher und/oder durch das Einspritzen von Wasser in das Rauchgas (DD-PS 206 816). Dieses Verfahren ist mit folgenden Nachteilen behaftet:

- es sind filternde Abscheider erforderlich die nicht in jedem Fall gegeben sind, bzw. bisher nicht üblich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine effektive, ökonomisch günstige verfahrenstechnische Lösung zur Rauchgasentschwefelung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf der Grundlage umfangreicher und aufwendiger Versuchsarbeiten durch Verfahrenskopplung bei einer effektiven Schadstoffreduzierung im Rauchgas eine gleichzeitige Wärmerückgewinnung zu ermöglichen.

Dies wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß

- a) in dem Feuerungsprozeß basische Additive vor einer Wärmeauskopplung in einer Säuretaupunktabsenkung erreichenden Menge eingegeben werden,
- b) nach den Nachschaltheizflächen die Rauchgastemperatur unter den ursprünglichen Säuretaupunkt separat abgesenkt wird,
- c) und danach eine Additiv-Suspension in einer den Wassertaupunkt im nachfolgenden Abgastrakt nicht unterschreitenden Menge beigemischt wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel eines braunkohlengefeuerten 100-MW-Blockes erläutert.

An den Feuerraum 1 des Dampferzeugers 2 schließen sich die Nachschaltheizflächen 4 und der zusätzliche Wärmetauscher 5 an.

Auf dem Rauchgasweg 3 gelangen die Rauchgase in den Reaktor 6, wo nach einer Suspensionsaufbereitung 7 die Zerstäubungsvorrichtung 8 angeordnet ist.

Am Reaktorausgang 9 befindet sich die Aufbereitungsstufe 10. Über den Elektroabscheider 11 werden die Rauchgase dem nicht dargestellten Schornstein zugeleitet.

Die sich am Elektroabscheider 11 befindende Aufbereitungsstufe 12 und die Aufbereitungsstufe 10 liefern ihre Produkte zur Suspensionsaufbereitung 7.

Als schadgasbindendes Additiv wird Ammoniak (NH_3) verwendet. Das Ammoniak wird dem Rauchgas bei einer Temperatur $< 350^\circ\text{C}$ zugegeben, d. h., unmittelbar im Bereich nach dem Luftvorwärmer 4 eingedüst. Dort reagiert das NH_3 mit dem SO_3 des Rauchgases in solchem Maße, daß der die Korrosion stark begünstigende Schwefelsäuretaupunkt (etwa bei $140 \dots 150^\circ\text{C}$) deutlich unter 100°C gesenkt wird. In diesem Fall wird $0,02 \dots 0,06\%$ der Brennstoffmenge an NH_3 zugegeben. Bei einer Brennstoffmenge von 160t/h ergibt sich ein mittlerer Ammoniakverbrauch von 60kg/h .

Über die Zusatzheizfläche 5 wird die Rauchgastemperatur von 180°C auf 120°C gesenkt. Diese Temperatur liegt ca. 30° Grad unter dem ursprünglichen Schwefelsäuretaupunkt.

Danach erfolgt die Eindüsung der Additivsuspension. Zur Anwendung gelangt ein Gemisch von unvollständig umgesetztem Additiv aus der Aufbereitungsstufe 10 sowie in der Aufbereitungsstufe 12 eine durch Sichtung alkalisch angereicherte Feinasche aus der Nachreinigung des Elektroabscheiders und stark kalkhaltigem Schlamm. Die Suspension wird mit einem basischen Abwasser aufbereitet.

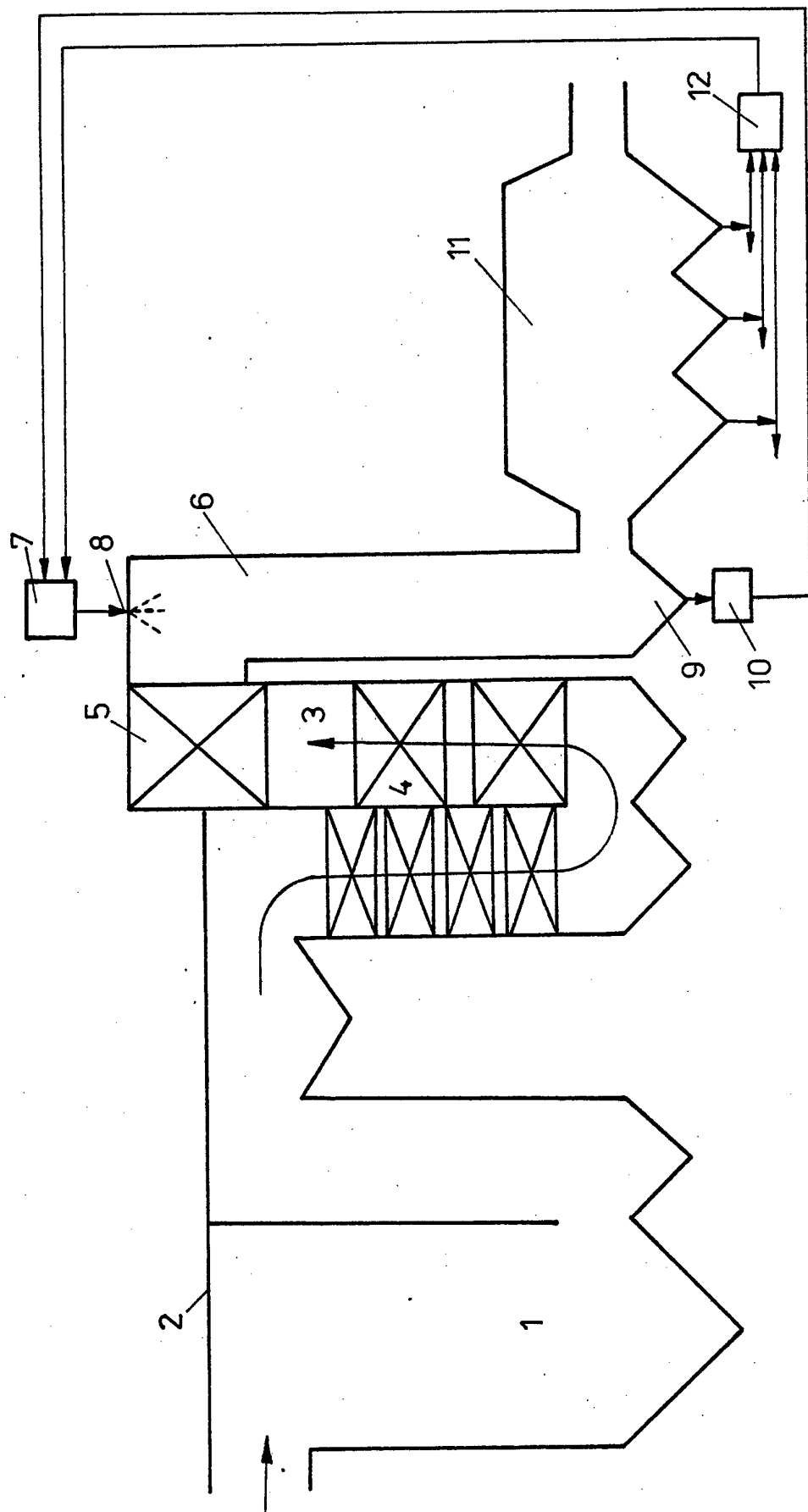
Die Eindüsung erfolgt mit Winkelzerstäubern unmittelbar in Rauchgasrichtung hinter der Nachschaltheizfläche 5 im Gleichstrom in den Rauchgaskanal, der zwischen Düsenebene und Diffusoreintritt eine solche Wegstrecke aufweist, die ausreicht, daß keine Teilchen mit Oberflächenfeuchte in den Elektroabscheider gelangt. Dabei ist die Anlage so dimensioniert, daß die Trocknungszeiten der größten im Rauchgasstrom dispergierten Teilchen von etwa 5 Sekunden, wie beschrieben, eingehalten werden.

In der Suspensionsaufbereitung erfolgt die Dosierung des kalkhaltigen Schlammes entsprechend dem angestrebten Entschwefelungsgrad. Dabei ist ein stöchiometrischer Faktor von mindestens 1,1 bis 1,4 einzuhalten. Die Grenze der Feststoffbeladung in der Suspension beträgt 50% . Die Zugabe des Abwassers mit der Suspension erfolgt derart, daß die Rauchgastemperatur am Eintritt des Elektroabscheiders 11 10 bis 15° Grad über dem Wassertaupunkt liegt. Bei einer absoluten Feuchte des unbehandelten Rauchgases von etwa 160g/kg werden 22g basischer Abwasser pro kg trockenes Rauchgas

zugesetzt. Das entspricht einer Gesamtwassermenge von $11 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Entschwefelungsgrad dieser Verfahrenskombination liegt bei 85 bis 90%.

Vorteile der Erfindung:

- es wird eine Wärmenutzung in volkswirtschaftlich bedeutender Größenordnung durchgeführt,
 - damit wird die Energiebilanz von großen Kraftwerksblöcken wesentlich verbessert,
 - der Ausnutzungsgrad der Additive wird bedeutend erhöht,
 - die SO_2 -Aushaltung wird optimal gestaltet.
 - das Verfahren ist ökonomisch effektiv und verlangt im Vergleich zu bekannten Verfahren einen niedrigeren Investaufwand.
-



17.7.85- 268160