



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 477 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 / 280 813 5	(22)	19.09.85	(44)	16.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22, DD
(72)	Zilinski, Erwin, Dr. sc. nat.; Möller, Detlev, Dr. sc. nat.; Schieferdecker, Helmut, Dr. rer. nat.; Sieber, Magdalena; Eichner, Peter; Zöllner, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Hothmann, Klaus; Sopora, Horst, DD

(54)	Verfahren zur Behandlung kalziumoxidhaltiger Kraftwerksaschen
------	---

(57) Die Erfindung hat die Aufgabe, Kraft- und Heizwerksaschen, vorzugsweise kalziumoxidhaltige Aschen, die in Verbindung mit einem Trockenadditiv-Verfahren, etwa einem Kalksteinadditiv-Verfahren, anfallen, in eine schadstoffsorberende und in eine schadstoffnichtsorberende Komponente zu zerlegen und gleichzeitig erstere so zu modifizieren, daß Additive gebildet werden, die ein gutes Sorptionsvermögen gegenüber Schadgasen, insbesondere SO_2 , besitzen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Asche ganz oder teilweise in eine an sich bekannte Kalklöschmaschine eingegeben wird, in der die in der Asche enthaltenen CaO -Teilchen ganz oder teilweise gelöscht und die umgesetzten Ca(OH)_2 -Teilchen aufgrund des Dichteunterschiedes zu den anderen Aschekomponenten weitgehendst getrennt werden. Die separierten Additive können eine Restfeuchte zwischen 0 und 100% besitzen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung kalziumoxidhaltiger Kraft- und Heizwerksaschen, insbesondere solcher Aschen, die in Verbindung mit einem Trockenadditiv-Verfahren zur Rauchgasreinigung, wie dem Kalksteinadditiv-Verfahren, anfallen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anfallende Asche ganz oder teilweise in eine an sich bekannte Kalklöschmaschine oder in einer nach ähnlichen Prinzipien arbeitenden Anlage eingegeben wird, in der die in der Asche enthaltenen CaO-Teilchen die gewisse Beimengungen von CaSO_4 , CaSO_3 und von anderen Verbindungen enthalten können, ganz oder teilweise gelöscht und die umgesetzten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen aufgrund ihrer geringeren Dichte von den übrigen Aschekomponenten weitgehendst getrennt werden, so daß ein sehr reaktionsfähiges Additiv mit einem geringen Anteil an Ballaststoffen aus der Maschine fließt, das direkt oder nach Zwischenlagerung für eine nasse und/oder trockene Rauchgasreinigung eingesetzt und/oder für eine andere Nutzung, z. B. als Rohkomponente für die Zementherstellung verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das separierte Additiv einen Wassergehalt besitzt, der je nach Verwendungszweck zwischen 0 und 100% liegen kann, bezogen auf das Trockengewicht des Additivs.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennung zwischen den Additiven und den übrigen Aschekomponenten gegebenenfalls dadurch verbessert werden kann, daß vor und/oder nach der Kalklöschmaschine zusätzlich an sich bekannte Klassier- und/oder Sortiervorrichtungen, wie Siebe, Zyklone, installiert werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das separierte Additiv ganz oder teilweise in den Feuerraum und/oder Rauchgaskanal eines benachbarten Dampferzeugers zur Rauchgasreinigung eingegeben werden kann, wenn diese vorteilhaft sein sollte.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bei der Löschung des CaO freigesetzte Reaktionswärme mittels an sich bekannter Wärmetauscher einer energetischen Nutzung zugeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erfindung mit anderen bereits bekannten Verfahren gekoppelt werden kann.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung kalziumoxidhaltiger Kraft- und Heizwerksaschen, insbesondere solcher Aschen, die in Verbindung mit einem Trockenadditiv-Verfahren, wie dem Kalksteinadditiv-Verfahren, zur Rauchgasreinigung anfallen. Bekanntlich führen besonders die durch Kraftwerke und anderer Großfeuerungsanlagen emittierten Schadgase, vor allem die Schwefeloxide, zu Wachstums- und Ertragsminderungen in der Forst- und Landwirtschaft sowie zu Korrosionsschäden an Gebäuden und technischen Objekten. Aus diesem Grund werden große Anstrengungen unternommen, um mit Hilfe von Rauchgasreinigungsanlagen die Schadgasemission zu mindern. Wegen der großen anfallenden Gasdurchsätze mit geringen Schadgaskonzentrationen im Abgas ist es technisch schwierig, die Schadgasemission zu verringern. Unter den verschiedenen Reinigungsverfahren, die in der Praxis angewendet werden, haben sich die Trockenadditiv-Verfahren als relativ kostengünstig erwiesen.

Beim Kalksteinadditiv-Verfahren werden mit der Kohle gleichzeitig Kalksteinmaterialien in den Feuerraum eingeblasen, um über eine Kalzinierung des Kalksteines zu CaO die Einbindung der Schadgase, insbesondere der Schwefeloxide, zu erreichen. Dieses Verfahren scheint günstig für den Einsatz in Braunkohlenkraftwerken zu sein. Nachteilig beim Kalksteinadditiv-Verfahren ist der schlechte Kalksteinausnutzungsgrad. Nur etwa 30 % des eingesetzten Kalksteines können für die Einbindung der Schwefeloxide genutzt werden. Ursache hierfür ist die sich bildende Kalziumsulfathülle auf der Oberfläche der Additivteilchen, wodurch die Diffusion des SO_2 in das Teilchen beeinträchtigt wird. Bei der Verladung der Additivasche und deren Transport zur Deponie ergeben sich auf Grund des großen Anteils an gebrannten Kalk wesentliche Probleme aus dem mit der Befeuchtung einsetzenden Löschprozeß.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um den Materialausnutzungsgrad zu verbessern, wird in P 215 244 vorgeschlagen, die Feuerraum- bzw. die Filteraschen ganz oder teilweise als Additiv dem Brennstoff oder den Rauchgasen wieder beizugeben.

Im WP 229 040 und in WP B 01 D / 259 755 2 wird vorgeschlagen, die Aschen gekühlt und angefeuchtet in den Rauchgaskanal einzubringen, da die Oberflächenfeuchte und die kondensierende Schwefelsäure zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Mit der Rückführung der Aschen gelangen jedoch auch nicht reaktionsfähige Aschebestandteile, z. B. Quarz, in den Feuerraum bzw. Rauchgaskanal und belasten besonders die Feuerungs- und die Entstaubungsanlagen. Dies wirkt sich nachteilig für die Verfahren aus. Um den Anteil der reaktionsunfähigen Ballaststoffe zu verringern, wird im WP 229 039 vorgeschlagen, die Aschen mit Hilfe des Elektroabscheiders und mit nachgeschalteten Fliehkraft- oder Gewebsabscheider zu selektieren.

In WP B 01 D / 257 117 4 wird die Verminderung der Ballaststoffe dadurch erreicht, daß die mit der Kohle eingeblasenen Kalksteinteilchen vorwiegend in einem engbegrenzten Korngrößenbereich liegen und daß diese Teilchen mit Hilfe von Klassiervorrichtungen von den anderen Aschebestandteilen getrennt werden. Anschließend werden die selektierten CaO-Teilchen zur Erhöhung der Schwefeleinbindung mit Wasser zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umgesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß beide Prozesse, die Selektion und die Umsetzung zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, getrennt voneinander erfolgen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei den Trockenadditiv-Verfahren eingesetzten Kalziumverbindungen besser zu nutzen, um die Wirtschaftlichkeit der Trockenadditiv-Verfahren zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kraft- und Heizwerksaschen, vorzugsweise kalziumoxidhaltige Aschen, insbesondere solche, die in Verbindung mit einem Trockenadditiv-Verfahren, z. B. einem Kalksteinadditiv-Verfahren, anfallen, in eine vorzugsweise schadstoffsorbierende und in eine nichtsorberende Komponente zu zerlegen und die schadstoffsorbierende Komponente dabei so zu modifizieren, daß Additive gebildet werden, die ein gutes Sorptionsvermögen gegenüber Schadgasen, insbesondere SO_2 , besitzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die kalziumoxidhaltige Asche aus den Entstaubungsanlagen des Kraftwerkes bzw. anderer Feuerungsanlagen direkt bzw. nach einer Zwischenlagerung ganz oder teilweise in eine an sich bekannte Kalklöschmaschine oder in eine nach ähnlichen Prinzipien arbeitende Anlage eingegeben wird und wo die in der Asche enthaltenen CaO -Teilchen, die gewisse Mengen von CaSO_4 , CaSO_3 und von anderen Verbindungen enthalten können, ganz oder teilweise gelöscht und die umgesetzten Ca(OH)_2 -Partikel auf Grund ihrer gegenüber den übrigen Aschekomponenten geringeren Dichte weitgehendst von diesen getrennt werden, so daß ein sehr reaktionsfähiges Additiv mit einem geringen Anteil an Ballaststoffen aus der Maschine tritt, das sich sehr gut für die Rauchgasreinigung, insbesondere zur Rauchgasentschwefelung, gegebenenfalls für eine andere Nutzung, z. B. als Rohkomponente in der Zementproduktion, einsetzen läßt.

Die Erfindung sieht weiter vor, daß in Abhängigkeit vom Verwendungszweck das so gewonnene Additiv einen Wassergehalt zwischen 0 und 100 %, bezogen auf das Trockengewicht des Additivs, besitzen kann.

Erfindungsgemäß kann falls erforderlich die Trennung der Asche dadurch verbessert werden, daß vor und/oder nach der Kalklöschmaschine an sich bekannte Klassier- und/oder Sortiervorrichtungen in den technologischen Prozeß einbezogen werden, z. B. Siebe, Zykline.

Im Rahmen der Erfindung besteht die Möglichkeit, die in der Löschmaschine freigesetzte Wärmeenergie mit Hilfe eines geeigneten Wärmetauschers einer energetischen Nutzung zuzuführen. Diese Lösung kann so ausgeführt werden, daß die in der Löschmaschine für den Prozeß der CaO -Umsetzung zu Ca(OH)_2 optimale Temperatur automatisch geregelt wird.

Es ist erfindungsgemäß auch vorgesehen, die separierten Additive, wenn dies Vorteile bietet, ganz oder teilweise in den Feuerraum und/oder Rauchgaskanal eines anderen Dampferzeugers des gleichen Kraftwerkes einzugeben. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, die Erfindung mit anderen bereits bekannten Verfahren zu koppeln, z. B. mit den in WP B 01 D / 256 755 2, WP 223 365 A1 beschriebenen Verfahren.

Ausführungsbeispiel

In den Feuerraum eines Dampferzeugers wird mit dem Rohbraunkohlenstaub gleichzeitig gemahlener Kalkstein eingeblasen. Das Verhältnis Rohbraunkohle zu Kalkstein beträgt 10:1. Bei Feuerraumtemperaturen von etwa 1200 bis 1300 K wird der Kalkstein kalziniert. Die gebildeten CaO -Teilchen reagieren im Feuerraum und im Rauchgaskanal mit dem im Rauchgas enthaltenen SO_3 und SO_2 fast ausschließlich zu CaSO_4 . Der Materialausnutzungsgrad des Kalksteines beträgt etwa 30 %. Die sich auf der Oberfläche der Teilchen ausbildende CaSO_4 -Hülle behindert mit wachsender Dicke die SO_2 -Diffusion in den Kern, somit bleibt der Ausnutzungsgrad relativ niedrig.

Die im Elektroabscheider anfallende Filterasche, sie besteht zu 50 % aus Braunkohlenasche und zu 50 % aus den mit einer CaSO_4 -Hülle versehenen CaO -Teilchen, wird pneumatisch in ein Zwischensilo transportiert, gelangt von dort in eine Kalklöschmaschine. Die Temperatur der Asche wird so gewählt, daß in der Maschine bei Zugabe von Wasser die Löschreaktion, sofort in Gang gesetzt wird. Die Abläufe der Maschine sind geometrisch so angeordnet, daß aus einem Ablauf aufgrund der spezifischen Dichte vorwiegend das gelöschte Ca(OH)_2 ausfließt. Die Restfeuchte der etwa zu 80 % aus Kalziumhydroxid bestehenden Teilchen liegt bei etwa 12 %, bezogen auf das Trockengewicht der Teilchen.

Das abgezogene Kalziumhydroxid wird nach Zwischenlagerung und Abkühlung auf 20 °C in den Rauchgaskanal des benachbarten Dampferzeugers als Additiv zur Rauchgasentschwefelung eingeblasen.

Der zur Temperierung des Löschprozesses an der Löschmaschine vorgesehene doppelwandige Außenmantel wird als Wärmeaustauscher zur Abführung und nachfolgender Nutzung der Reaktionswärme verwendet.