



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

389 652 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 803/84

(51) Int.Cl.⁵ : **BOLD 53/34**

(22) Anmeldetag: 9. 3.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1989

(45) Ausgabetag: 10. 1.1990

(30) Priorität:

12. 3.1983 DE 3308927 zuerkannt.
6. 2.1984 DE 3403995 zuerkannt.

(73) Patentinhaber:

CLEVE URBAN DIPL.ING.
D-5275 BERGNEUSTADT (DE).

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 372876 DE-OS3232080 DE-OS3151363 DE-OS3146465
DE-OS3116086 DE-OS3106580 DE-OS3106526 DE-OS2642326
US-PS4178349 EP-A1- 8770 GB-PS2021086

(54) VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON IN RAUCHGASEN ENTHALTENEN GASFÖRMIGEN SCHADSTOFFEN

(57) Bei einem trockenen Verfahren zum Abscheiden von in Rauchgasen oder in sonstigen Abgasen enthaltenen Schadstoffen wird den aus der Feuerung kommenden Rauchgasen Flugasche, ggfs. im Gemisch mit zum Abscheiden von Schadstoffen bekannten Additiven zugemischt, um zunächst die Fluor- und/oder Chlorverbindungen sowie einen Teil der schwefelhaltigen Schadstoffe abzubinden. Anschließend werden die Rauchgase mit einem reduzierenden Gas, vorzugsweise Ammoniak, behandelt und durch eine Aktivkohle- oder -koksschicht zum Entfernen der Stickoxide, des restlichen SO₂ und schließlich restlicher Schwermetalle und restlichen Flugstaubs geleitet.

AT 389 652 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbinden von in Rauchgasen aus der Verbrennung fossiler, mineralstoffhaltiger Brennstoffe, insbesondere Braun- und Steinkohle, enthaltenen gasförmigen Schadstoffen wie Schwefeloxide, Fluor- und Chlorverbindungen, sowie zum Entsticken von Rauchgas, bei dem die von den Rauchgasen mitgeführte Flugasche abgeschieden sowie trocken und/oder als Suspension den aus der Feuerung kommenden Rauchgasen beigemischt wird.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen schadstoffhaltige Rauchgase. Die Schadstoffe belasten die Umwelt, weswegen die deutsche Offenlegungsschrift 31 06 580 vorschlägt, diese Schadstoffe durch Zugabe von Additiven in die Rauchgase abzubinden. Bei diesem Verfahren werden die Additive mittels eines gasförmigen und/oder flüssigen Trägermittelstromes unter Bildung eines die Brennerflamme umgebenden Schleiers dem Feuerraum zugegeben, und anschließend werden die verbliebenen reaktionsfähigen Additive, die reaktionsfähigen Aschebestandteile und gegebenenfalls zusätzliche Additive mit den noch ungebundenen gasförmigen Verunreinigungen der Reaktionsprodukte aus der Flammenverbrennung außerhalb des Feuerraums zur Reaktion gebracht. Mit diesem bekannten Verfahren lassen sich zwar Schwefel-, Chlor- und Fluorverbindungen aus den Rauchgasen entfernen, die bei der Verbrennung ebenfalls entstehenden Stickoxide verbleiben jedoch im Rauchgas, weswegen das Verfahren nicht ausreicht, um die Immissionsvorschriften zu erfüllen.

Bekannt ist weiterhin, Rauchgase mittels Aktivkohle zu reinigen. Geschieht dies vor der Rauchgasentschwefelung, führt das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid zu einer Vergiftung der Aktivkohle, weil das Schwefeldioxid in den Kohleporen adsorbiert, dort zu Schwefeltrioxid aufoxidiert und durch den im Rauchgas stets enthaltenen Wasserdampf zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Das führt zu einem rapiden Aktivitätsverlust innerhalb weniger Tage und macht es erforderlich, die Adsorptionsschicht von Zeit zu Zeit zu ersetzen und bei einer Temperatur von etwa 350°C zu regenerieren. Dabei entsteht ein schwefeldioxidhaltiges Desorptionsgas, das seinerseits einer mehrstufigen Naßreinigung bedarf. Hinzu kommen eine Zerstörung des Aktivkohlekorns sowie je nach der Schwefeldioxidkonzentration auch Verbackungen und Verklumpungen der Kohlekörner. Die Aktivkohle-Entstickung ist daher wegen der raschen Vergiftung bzw. Erschöpfung der Aktivkohle und des starken Druckanstiegs in der Adsorptionsschicht als Folge von Verbackungen äußerst aufwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Abbinden von in Rauchgasen enthaltenen gasförmigen Schadstoffen zu schaffen, das sowohl bezüglich der Verfahrensweise als auch bezüglich des dafür erforderlichen apparativen Aufwandes einfach ist, durch einen geringen Verbrauch an Adsorptionsmittel gekennzeichnet ist und eine ausreichende Wirksamkeit besitzt, so daß es sich auf wirtschaftliche Weise durchführen läßt.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art erfindungsgemäß das Rauchgas nach dem Abscheiden der Flugasche und der Behandlungsmittel mit einem reduzierenden Gas behandelt und anschließend über eine Aktivkohle- oder Aktivkoksschicht zum Entfernen der Stickoxide, des Restschwefeldioxids, der restlichen Flugasche und der Schwermetalle geleitet wird.

Es wird somit zunächst in einer ersten Reinigungsstufe die Flugasche mit den in ihr enthaltenen Mineralstoffen, wie Kalziumoxid und Magnesiumoxid nach dem Abscheiden in einem Filter in trockener und/oder suspensierter Form, gegebenenfalls unter Zugabe von Additiven wie Kalk, Magnesiumoxid und/oder Kalkstein, den aus der Feuerung kommenden Rauchgasen, vorzugsweise Rauchgasen des mittleren (300 bis 500°C) und/oder niederen (150 bis 300°C) Temperaturbereichs wieder zugemischt. Die danach noch nicht abgeschiedenen Stickoxide sowie das restliche SO₂ werden erfindungsgemäß nach dem Abscheiden der Behandlungsmittel in einer weiteren Reinigungsstufe entfernt. In dieser Reinigungsstufe wird das Rauchgas mit einem reduzierenden Gas behandelt und über bzw. durch eine Schicht aus Aktivkohle oder Aktivkoks geleitet. Vorzugsweise wird das Rauchgas durch ein mit Aktivkohle oder Aktivkoks beladenes Filter gedrückt. Mit dem reduzierenden Gas reagieren die Stickoxide unter dem Einfluß des Katalysators unter Bildung von Stickstoff.

Ein Vergiften bzw. Erschöpfen der Aktivkohle und ein starker Druckanstieg in der Adsorptionsschicht als Folge von Verbackungen tritt nicht ein, da in der ersten Reinigungsstufe der Schwefeldioxidgehalt des Rauchgases so weit abgesenkt wird, daß es nicht mehr zu der vorstehend erwähnten Aktivkohlevergiftung und Kornzerstörung kommen kann, so daß demgemäß auch ein Aktivkohleaustausch mit anschließender Regenerierung und Desorptionsgasreinigung entfallen kann.

Dies ist insofern überraschend, als es in der ersten Reinigungsstufe keineswegs eines vollständigen Entfernens des Schwefeldioxids bedarf. Vielmehr kann das in die Aktivkohle-Adsorptionsschicht eintretende vorentschwefelte Rauchgas durchaus noch gewisse Restmengen Schwefeldioxid enthalten, da sich herausgestellt hat, daß nur höhere Schwefeldioxidkonzentrationen zu einer Erschöpfung oder auch Zerstörung der Aktivkohle führen. Bei geringeren Konzentrationen setzt sich das Schwefeldioxid hingegen mit den Additiven um, insbesondere mit Ammoniak, das vorzugsweise als Reduktionsmittel zugesetzt wird, zu Ammonsulfat, das sich als trockener und leicht entfernbarer Staub auf der Aktivkohle abscheidet. Es bedarf daher bei dem erfindungsgemäßen Verfahren lediglich von Zeit zu Zeit eines Abziehens der Aktivkohle in der Eingangszone der Adsorptionsschicht, d. h. eines geringen Mengenanteils der Schicht, um den Ausgangsdruckverlust wieder zu erreichen, während der weitaus überwiegende Teil der Adsorptionsschicht im Einsatz bleibt. Die abgezogene Aktivkohle braucht auch nicht regeneriert zu werden; sie läßt sich problemlos in der Feuerung der Kesselanlage entsorgen.

Es können bei Einsatz von in die Rauchgase rückgeführter Flugasche zur Erhöhung des Einbindegrades der

Schadstoffe zusätzlich Additive eingesetzt werden, die entweder zusammen mit der Flugasche als Gemisch oder aber von der Flugasche getrennt an verschiedenen Orten in den vorgenannten Temperaturbereichen im Rauchgas zugegeben werden.

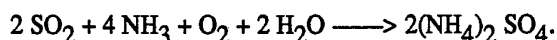
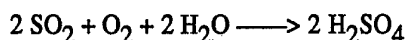
Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Dampferzeuger mit einer Braunkohle- bzw. Steinkohlefeuerung liegen die Zugabeorte für die Flugasche bzw. die Flugasche und das Additiv zwischen Kessel, Heizflächenende und Luftvorwärmer oder zwischen Luftvorwärmer und Filter. Diese Streckenabschnitte gewährleisten Temperaturbereiche, in denen sowohl die in der Flugasche befindlichen Mineralstoffe als auch die Additive ihr Reaktionsoptimum entwickeln. Die Zugabe der Flugasche bzw. Flugasche und Additive kann im Kreuz-, Gegen- oder Gleichstrom erfolgen. Die Zugabe der Behandlungsmittel kann an verschiedenen Stellen geschehen, und zwar entweder im Mittel- und/oder nur im Niedertemperaturbereich. Die Wahl des Eingabeorts hängt davon ab, wie stark die Schadstoffe in die Mineralstoffe der Flugasche bzw. Flugasche und Additive eingebunden sind.

Vorzugsweise werden im mittleren Temperaturbereich die Flugasche bzw. die Flugasche und die Additive als Suspension und im Niedertemperaturbereich trocken beigemischt.

Eng mit der den Rauchgasen zugegebenen Menge der Behandlungsmittel verbunden ist die Tatsache, daß bei einmaligem Umlauf ihr Einbindevermögen noch nicht voll ausgeschöpft ist. Die Erfindung sieht daher vor, daß die Behandlungsmittel mehrmals zugegeben werden. Dies setzt natürlich voraus, daß sie aus dem Rauchgasstrom abgeschieden und in den Prozeß wieder zurückgeführt werden.

Um ein intensives Durchmischen der Behandlungsmittel und des Rauchgases zu gewährleisten, kann im mittleren und im niedrigen Temperaturbereich nach der Behandlungsmittelzugabe ein Mischer zum intensiven Durchmischen der Rauchgase und der Behandlungsmittel angeordnet sein. Da in dieser Mischstrecke die Schadstoffe überwiegend in die den Rauchgasen zugegebenen Mittel eingebunden werden, kann hinter dem Mischer bereits ein Vorabscheiden der Behandlungsmittel stattfinden.

Bei Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel laufen in dem Filter aus Aktivkohle/Aktivkoks gleichzeitig folgende Reaktionen an:



Vorzugsweise arbeitet der Katalysator aus Aktivkohle/Aktivkoks in einem Temperaturbereich von 100 bis 150°C, also bei heute üblichen Abgastemperaturen von Großkesselanlagen.

In dem Aktivkohle/Aktivkoks-Filter werden gleichzeitig auch noch Reste insbesondere der Schwermetalle und des Flugstaubs abgeschieden. Wird als reduzierendes Gas Ammoniak verwendet, so wird dieses bevorzugt als wäßrige Lösung in den Rauchgasstrom eingedüst.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels des näheren erläutert. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 ein Schema eines Dampferzeugers, bei dem ausschließlich Flugasche als Behandlungsmittel im Mitteltemperaturbereich eingespeist wird,

Fig. 2 das Schema eines Dampferzeugers, bei dem Flugasche und Additive im Niedertemperaturbereich eingespeist werden,

Fig. 3 ein Verfahrensschema, bei dem Flugasche und Additive als Suspension im Mitteltemperaturbereich sowie Flugasche und Additiv trocken im Niedertemperaturbereich eingespeist werden und

Fig. 4 ein Verfahrensschema, bei dem die Behandlungsmittel im Mitteltemperaturbereich zugesetzt werden und kein Vorabscheiden erfolgt, sondern das Rauchgas mit dem Behandlungsmittel einen Luftvorwärmer durchströmen.

Nach Fig. 1 wird den Rauchgasen aus einem beliebigen Feuerungssystem (1) des Dampferzeugers (2) unmittelbar hinter oder vor der letzten Heizfläche Flugasche zugegeben. Das Feuerungssystem kann eine Steinkohlenschmelzfeuerung, eine Feuerung mit trockenem Ascheabzug, ein Wanderrost oder ein Wirbelschichtkessel sein, jedoch auch eine Ölfeuerung oder ein anderes Feuerungssystem. In den Strahlungsheizflächen (2a) und den Überhitzungsheizflächen (2b) sowie den Berührungsheizflächen (2c) werden die Rauchgase auf ein Temperaturniveau von etwa 300 bis 500°C abgekühlt. Die Flugasche entstammt einem Vorabscheider (3) und einem Hauptabscheider (4). Über die Leitungen (5), (6) und (7) erfolgt der Transport der Flugasche. In den Rauchgasweg des Dampferzeugers (2) ist hinter oder vor der letzten Heizfläche eine Flugaschezugabevorrichtung (8) eingebaut, die eine erste gleichmäßige Verteilung der Flugasche im Rauchgas vornimmt. Stromabwärts befindet sich ein Mischer (9), der auch als Nachschaltheizstrecke ausgestaltet sein kann, in der neben der Fortsetzung des Durchmischens ein wesentlicher Anteil der Schadstoffeinbindung erfolgt. Die nicht für die Schadstoffeinbindung erforderliche Flugasche wird über die Leitung (10) aus dem Vorabscheider (3) abgezogen. Das Rauchgas durchströmt dann einen Luftvorwärmer (12).

Um eine ausreichende Menge an Flugasche für die Schadstoffeinbindung zur Verfügung zu haben, wird bei (11) die noch im Rauchgas enthaltene Schadstoffmenge gemessen und über diesen Meßwert die Zugabemenge der Flugasche zu den Rauchgasen gesteuert. In Strömungsrichtung hinter der Meßstelle (11) ist ein Saugzuggebläse (20) angeordnet, mittels dessen die Rauchgase durch ein Aktivkohle/Aktivkoks-Filter (22) gedrückt werden. Vor diesem Filter wird bei (24) Ammoniak gleichmäßig in den Rauchgasstrom eingedüst. Nach dem Filter (22) gelangt das Rauchgas in den Schornstein (26).

In Fig. 2 werden Flugasche und Additiv hinter dem Luftvorwärmer (12) über eine Vorrichtung (8a) eingespeist. Ein intensives Mischen von Flugasche, Additiv und Rauchgas mit gleichzeitigem weitgehenden Schadstoffeinbinden erfolgt in dem stromabwärts eingebauten Mischer (9a). Flugasche und Additiv werden in einem Mischer (14) aufbereitet. Dabei werden das Additiv über die Leitung (13) und die Flugasche über die Leitung (7a) gefördert. Die Steuerung der bei (8a) eingegebenen Menge an Flugasche und Additiv wird wie bei dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 durch eine Schadstoffmessung des Rauchgases bei (11a) vollzogen.

Beim Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 3 werden zum Einbinden der Schadstoffe Flugasche und Additiv in suspendierter und in trockener Form zugegeben. Dabei werden Flugasche und Additiv in suspendierter Form bei (8b) mit anschließender Vorrichtung (9b) zum intensiven Durchmischen mit den Rauchgasen und in trockener Form bei (8c) mit anschließender Mischvorrichtung (9c) zugegeben. Die Suspension wird in einem Mischer (15) erzeugt, wobei Flugasche über die Leitung (7b), Additiv über die Leitung (13a) und Wasser über die Leitung (16) zugeführt werden. Aus dem Mischer (15) wird die Suspension über die Leitung (17) mit Pumpe (18) der Eingabestelle (8b) zugeführt. Dieser Zugabeort liegt im Mitteltemperaturbereich. Der Zugabeort für Flugasche und Additiv in trockener Form liegt bei (8c) im Niedertemperaturbereich. Die Zugabe geschieht in gleicher Weise wie beim Ausführungsbeispiel der Fig. 2. Die Flugasche wird aus dem Vorabscheider (3b) über die Leitung (10b) ausgetragen. Die Menge der an den verschiedenen Zugabeorten eingespeisten Behandlungsmittel wird wie bei den in den Fig. 1 und 2 beschriebenen Verfahren über den in den Rauchgasen bei (11b) gemessenen Schadstoffanteil gesteuert.

Fig. 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel, bei dem die Rauchgase nach Durchströmen des Luftvorwärmers (12), in dem ein nochmaliges gutes Durchmischen stattfindet, durch den Rauchgaszug zu einem Elektro- oder Schlauchfilter (4) strömen. Die abgeschiedene Flugasche und/oder Additive werden aus dem Filter (4) abgezogen und zur Einblasstelle (8) des Kessels zurückgeführt. Bei (28) wird frisches Additiv zugeführt, bei (10) wird eine entsprechende Menge von Flugasche und/oder Additiv aus dem Kreislauf ausgeschleust.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Abbinden von in Rauchgasen aus der Verbrennung fossiler, mineralstoffhaltiger Brennstoffe, insbesondere Braun- und Steinkohle, enthaltenen gasförmigen Schadstoffen wie Schwefeloxide, Fluor- und Chlorverbindungen, sowie zum Entsticken von Rauchgas, bei dem die von den Rauchgasen mitgeführte Flugasche abgeschieden sowie trocken und/oder als Suspension den aus der Feuerung kommenden Rauchgasen beigemischt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rauchgas nach dem Abscheiden der Flugasche und der Behandlungsmittel mit einem reduzierenden Gas behandelt und anschließend über eine Aktivkohle- oder -koksschicht zum Entfernen der Stickoxide, des Restschwefeldioxids, der restlichen Flugasche und der Schwermetalle geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Flugasche Additive wie Kalk, Magnesiumoxid und Kalkstein beigemischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsmittel zwischen dem Kesselheizflächenende und dem Luftvorwärmer oder zwischen dem Luftvorwärmer und einem Flugaschefilter in das Rauchgas eingespeist werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsmittel an verschiedenen Stellen zwischen dem Mittel- und dem Niedertemperaturbereich in das Rauchgas eingespeist werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsmittel im Mitteltemperaturbereich als Suspension und im Niedertemperaturbereich trocken eingespeist werden.
- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsmittel in Abhängigkeit von der gemessenen Restschadstoffmenge im Rauchgas eingespeist werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsmittel und das Rauchgas nach der Zugabe intensiv durchmischt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauchgase nach dem Durchmischen durch einen Vorabscheider geführt werden.
- 15 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß an verschiedenen Stellen abgeschiedene Flugasche und Behandlungsmittel entsprechend ihrer Beladefähigkeit mit Schadstoffen mengenmäßig gemischt und mindestens teilweise verschiedenen Zugabestellen zugeführt bzw. ausgetragen werden.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rauchgas mit Ammoniak behandelt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rauchgas mit einer Temperatur von 100 bis 150° C über die Aktivkohle- oder Aktivkoksschicht geleitet wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wäßrige Ammoniaklösung in das Rauchgas eingedüst wird.

30

Hiezu 4 Blatt Zeichnungen

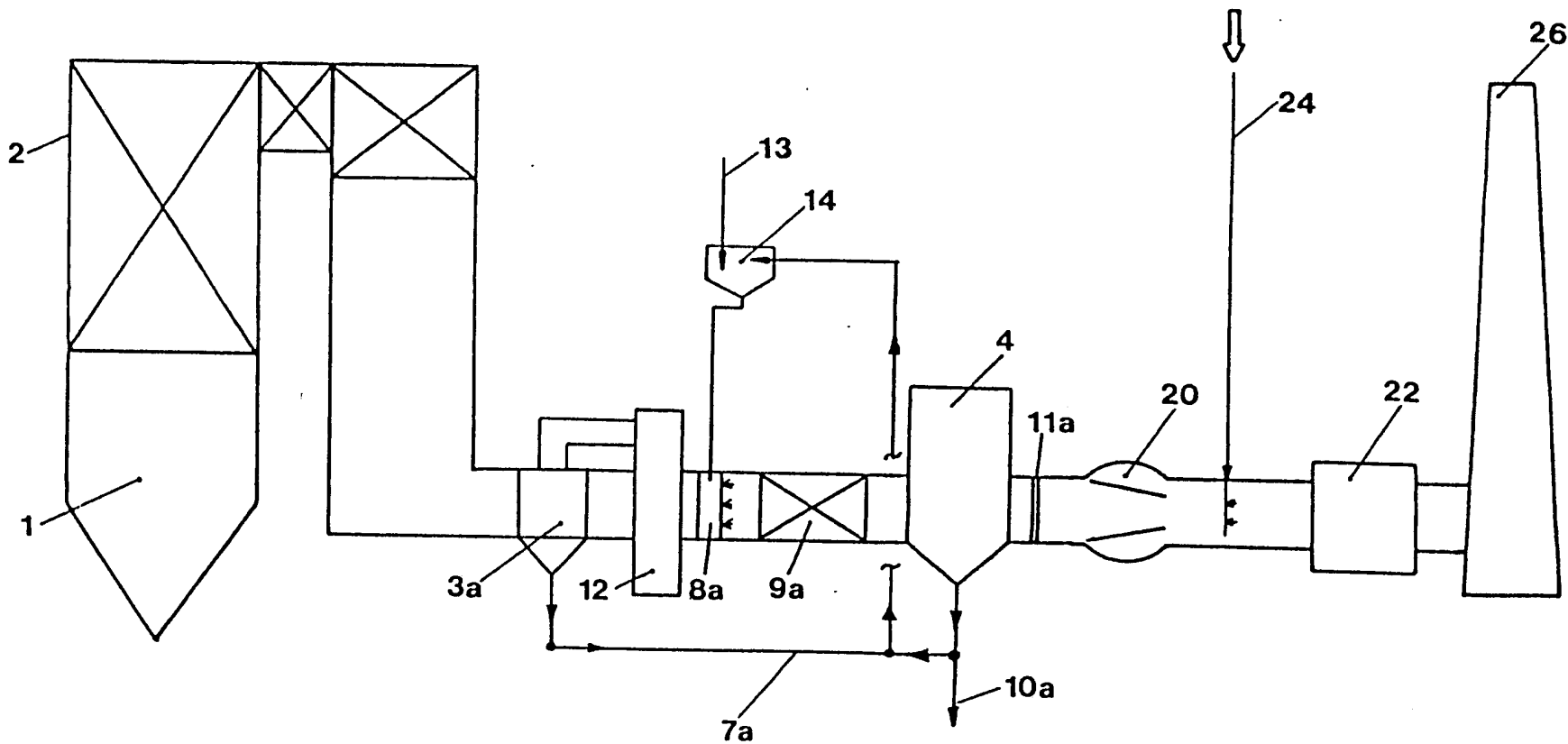


Fig. 2

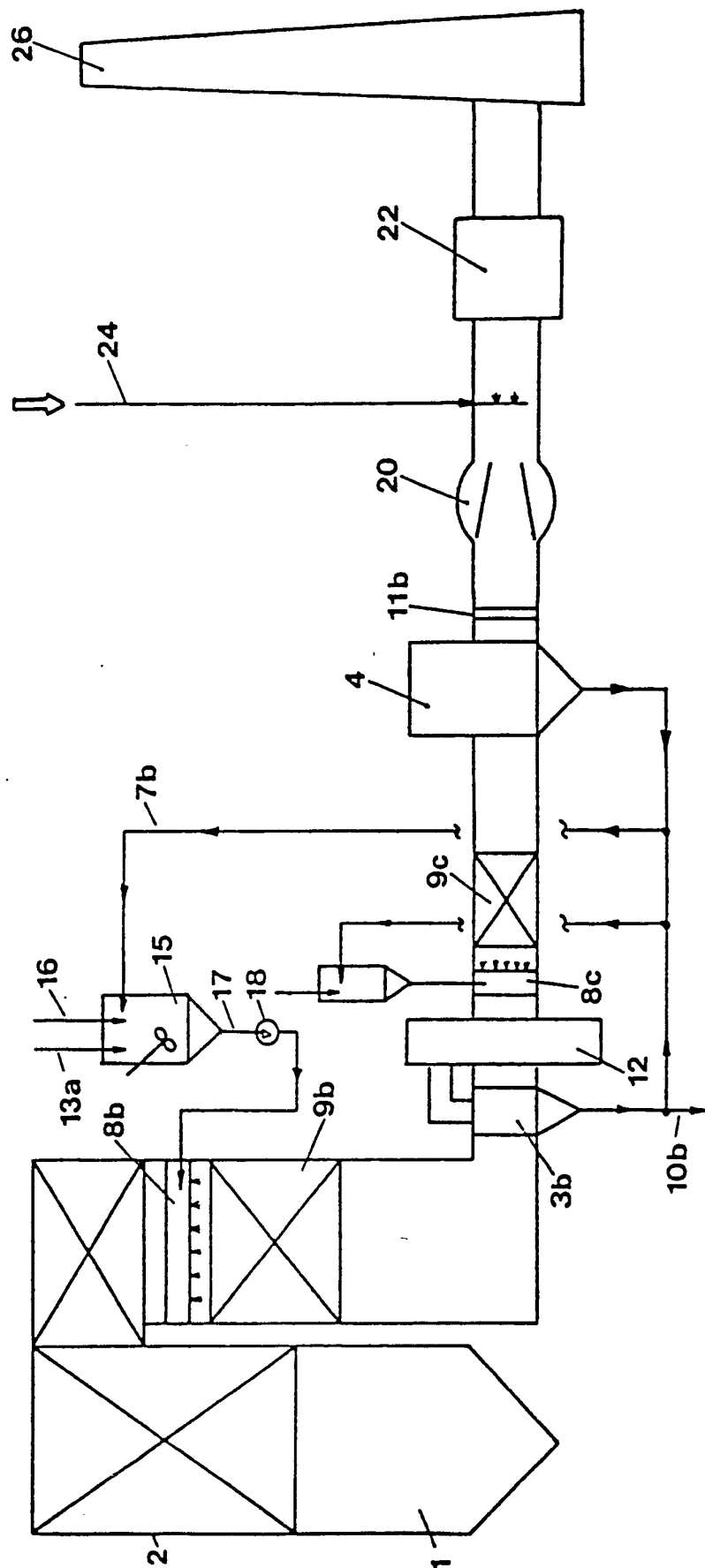


Fig. 3

