



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 397 622 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 444/89

(51) Int.Cl.⁵ : **B01D 53/34**

(22) Anmeldetag: 28. 2.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1993

(45) Ausgabetag: 25. 5.1994

(30) Priorität:

22. 3.1988 DE 3809551 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 372621 DE-OS3338445 DE-OS2748209 DE-OS2615828
US-PS3540587 US-PS4372927

(73) Patentinhaber:

SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT
D-8223 TROSTBERG (DE).

(54) VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON SCHWEFELOXIDEN AUS ABGASEN

- (57) Es wird ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Abgasen beschrieben, wobei man als Additiv ein Gemisch aus
- a) 80 - 95 Gew.-% feinteiligem Calciumcarbonat und
 - b) 5 - 20 Gew.-% feinteiligen Kohlenstoff
- einsetzt. Auf diese Weise lassen sich Entschwefelungsraten von bis zu ca. 80 bis 85 % erzielen.

AT 397 622 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Abgasen unter intermediärer Bildung von Erdalkalioxid aus Carbonaten von Verbrennungsvorgängen, insbesondere aus kohlebefeuernden Kraftwerkskesseln.

Bei den bekannten Kalkadditiv-Verfahren zur Reduzierung saurer Abgase z. B. aus Kraftwerkskesseln werden in der Regel Erdalkali-Metalloxide verwendet, die entweder direkt zugesetzt oder im Kessel intermediär z. B. aus Carbonaten oder Hydroxiden gebildet werden. Die Art der Zugabe variiert bei den einzelnen Verfahren, wobei die Aufgabe des Additivs in trockener oder feuchter Form erfolgen kann. Die Zudosierung wird üblicherweise über Zellenradschleusen und Injektoren sowie durch Einblasen in den Feuerraum vorgenommen.

Nachteilig bei diesen bekannten Verfahren zur SO_2 -Reduktion in Verbrennungsabgasen ist die ungenügende Ausnutzung des eingesetzten Erdalkalimetalloxids.

Zwar wurde versucht, durch Optimierung der Einflußparameter bspw. beim Trockenadditiv-Verfahren wie Brenntemperatur, Gasgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit des Additivs, Aufgabestelle des Additivs, Gehalt des Additivs an reaktionsfähigem Oxid sowie Teilchengröße einen möglichst hohen Entschwefelungsgrad zu erreichen, um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen.

Trotzdem lassen sich z. B. beim Einsatz von natürlichem Kalksteinmehl je nach Schwefelgehalt der verwendeten Kohle, der Kesselfahrweise und dem stöchiometrischen Überschuß an Additiv Entschwefelungsgrade erzielen, die bei maximal 50 bis 60 % liegen.

Aus diesem Grund ist es notwendig, die bekannten Additiv-Verfahren mit einer nachgeschalteten Gaswäsche zu kombinieren, die den Rest-Anteil an sauren Bestandteilen ggf. als Simultanabscheidung zusammen mit dem Staub auf tolerierbare Werte senkt. Diese nachfolgende Gaswäsche ist technisch aufwendig, kostenintensiv und führt in der Regel zu Abfallprodukten, die einer speziellen Aufarbeitung bzw. Deponierung bedürfen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Abgasen zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern eine verbesserte Entschwefelungswirkung besitzt und somit die Wirtschaftlichkeit der Rauchgasreinigung entscheidend erhöht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Additiv ein Gemisch aus a) 80 bis 95 Gew.-% feinteiligem Calciumcarbonat und b) 5 bis 20 Gew.-% feinteiligem Kohlenstoff einsetzt.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß beim erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren durch den Zusatz an feinteiligem Kohlenstoff eine wesentlich verbesserte Entschwefelungswirkung erreicht wird.

Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung wird ein Additiv bestehend aus zwei erfindungswesentlichen Komponenten eingesetzt. Die erste Komponente, welche aus feinteiligem Calciumcarbonat besteht, wird in einer Menge von 80 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 92 Gew.-%, eingesetzt und sollte eine Teilchengröße von $< 100 \mu\text{m}$ aufweisen. Das Calciumcarbonat kann durch übliche Mahlprozesse auf die erforderliche Teilchengröße gebracht werden. Vorzugsweise wird jedoch gefälltes Calciumcarbonat eingesetzt, welches sich durch eine besonders homogene Feinverteilung auszeichnet.

Die zweite Komponente gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht aus 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise aus 8 bis 12 Gew.-%, ebenfalls feinteiligem Kohlenstoff insbesondere mit einer Teilchengröße von $< 100 \mu\text{m}$. Der eingesetzte Kohlenstoff bedarf mit Ausnahme der Feinteiligkeit keiner besonderen Voraussetzung im Hinblick auf Reinheit und Modifikation. Vorzugsweise wird der Kohlenstoff jedoch in graphitischer Form eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Diamidkalk eingesetzt, welcher im wesentlichen aus 70 bis 85 Gew.-% sehr feinem, gefälltem Calciumcarbonat und 8 bis 12 Gew.-% Kohlenstoff in Graphitform besteht und als geringe Verunreinigungen oxidische Anteile von Eisen, Aluminium und Silicium enthält. Diamidkalk fällt bei der großtechnischen Herstellung von Cyanamid oder Dicyandiamid aus Kalkstickstoff durch saure Hydrolyse mit Kohlendioxid als Nebenprodukt an und stellt somit ein kostengünstiges Additiv dar, das nicht speziell hergestellt oder aufbereitet zu werden braucht, sondern direkt als Trockenadditiv eingesetzt werden kann.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Additiv dem SO_2 -haltigen Abgas in feinverteilter Form zudosiert, wobei sich die erforderliche Menge im wesentlichen nach dem SO_2 -Gehalt des Abgases richtet. Kohlekraftwerke mit einer üblichen Blockleistung von 80 - 100 MW emittieren in der Regel einen Abgasstrom von 250 000 bis 350 000 m^3/h . Der SO_2 -Gehalt im Abgas ist abhängig vom Schwefelgehalt der Kohle und kann 1000 mg/m^3 bis 6000 mg/m^3 bei hoch schwefelhaltiger Kohle betragen.

Es empfiehlt sich, pro 100 m^3 eines solchen SO_2 -haltigen Abgases vorzugsweise 1 bis 10 kg des Additivs einzusetzen. Dies entspricht je nach Anteil an Calciumcarbonat einer 2- bis 5-fachen stöchiometrischen Menge an Calciumcarbonat bezogen auf den SO_2 -Gehalt des Abgases. Es können natürlich noch

größere Überschüsse an Additiv verwendet werden, doch lassen sich damit in der Regel keine zusätzlichen Effekte erzielen, so daß dieser zusätzliche Überschuß sehr schnell unwirtschaftlich wird.

Die Zugabe des Additivs gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit allen üblichen technischen Mitteln erfolgen. Aufgrund seiner Feinteiligkeit bietet sich jedoch ein Einblasen, insbesondere mit
5 Düsen, an.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Additiv mit der Sekundärluft in den Brennraum bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1250 °C eingeblasen. Bei Einhaltung dieses Temperaturfensters wird eine besonders schnelle Bildung des Calciumoxids bewirkt, ohne daß eine Deaktivierung des Oxids durch "Totbrennen" festgestellt wird. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, das
10 Additiv direkt mit dem Brennstoff zu vermischen.

Die Verweilzeit des erfindungsgemäß eingesetzten Additivs kann in der Regel in weiten Grenzen variiert werden, doch haben sich Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Sekunden als besonders vorteilhaft erwiesen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich die SO₂-Gehalte im Abgasstrom auf 500 bis 1300 mg SO₂/m³ senken, was einer Entschwefelungsrate von ca. 80 bis 85 % entspricht. Durch die im
15 Vergleich zu natürlichem Kalksteinmehl wesentlich höhere Entschwefelungsrate läßt sich eine nachfolgende Naßentschwefelung mit Kalkmilch oder Soda drastisch einschränken. Auf diese Weise können nicht nur die Kosten bei der Abgasentschwefelung gesenkt, sondern Entsorgungsprobleme bei der nachfolgenden Naßentschwefelung reduziert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschrän-
20 ken.

Beispiel 1

In einem braunkohlebefeueten Dampfkraftwerk mit 100 MW Leistung wird eine Braunkohle mit
25 durchschnittlich 0,5 - 1,5 % Schwefelgehalt eingesetzt.

a) Das Rauchgas (342 000 m³/h) enthält vor dem Zusatz von natürlichem Kalksteinmehl (Teilchengröße 90 % < 60 µm) 3000 mg/m³ SO₂, wobei das Kalksteinmehl (ca. 7000 kg/h) mit der Sekundärluft in das Rauchgas eingeblasen wird (Temperatur der Einblaszone 1240 °C). Hierbei wird der SO₂-Gehalt im Abgas auf 2200 mg/m³ reduziert, was einem Entschwefelungsgrad von knapp 30 % entspricht.

30 Die geforderte Reduzierung des Schwefelgehalts im Abgas auf < 400 mg/m³ bzw. einen Entschwefelungsgrad von ca. 85 % erzielt man in der 2. Stufe durch Umsetzung des Restgehalts an SO₂ mit Soda (Bedarf an Soda in Form von Bicarbonat: ca. 2 000 kg/h).

b) Wurde mit der Sekundärluft entsprechend Beispiel 1 a) das erfindungsgemäße Gemisch aus 88 Gew.-% CaCO₃ und 12 Gew.-% Kohlenstoff (Teilchengröße 90 % < 60 µm) anstelle von natürlichem
35 Kalksteinmehl (mit gleichem stöchiometrischen Verhältnis von CaCO₃ : SO₂) wie unter a) eingeblasen, so konnte in der 1. Stufe der SO₂-Gehalt von 3 000 mg/m³ auf 1 300 mg/m³ gesenkt werden (Entschwefelungsgrad: 56 %).

Um in der 2. Stufe mit Hilfe von Soda die geforderten Werte an SO₂ zu erreichen (tatsächlich gemessen wurden 336 mg/m³), mußten nur 1 400 kg/h an Soda zudosiert werden.

40

Beispiel 2

In einem Kraftwerk von 80 MW Leistung wird Braunkohle mit ca. 0,75 % Schwefelgehalt verbrannt.

45 a) Bei einer Rauchgasmenge von 280 000 - 285 000 m³/h ergab der Nullversuch (ohne Additiv) einen SO₂-Gehalt von ca. 3000 mg/m³ SO₂ im Abgas. Durch Einblasen von natürlichem Kalksteinmehl (ca. 8000 kg/h) mit einer Teilchengröße von 90 % < 60 µm mit Hilfe der Sekundärluft (Temperatur in der Einblaszone ca. 1120 °C) konnte eine Entschwefelung auf 1650 mg/m³ SO₂ festgestellt werden, was einem Entschwefelungsgrad von 44 % entspricht.

In der 2. Stufe mußten 1 400 kg/h Soda aufgewendet werden, um auf 305 mg/m³ SO₂ zu kommen.

50 b) Werden unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 a) 7 000 kg/h Diamidkalk (ein Gemisch aus ca. 90 Gew.-% Calciumcarbonat und ca. 10 Gew.-% Grafit, beides in einer Partikelgröße 90 % < 61 µm) mit der Sekundärluft durch Düsen in den oberen Brennraum eingeblasen, so läßt sich bereits in der 1. Stufe eine Reduzierung auf 620 mg/m³ SO₂, d. i. ein Entschwefelungsgrad von knapp 80 % erreichen.

Der Einsatz von nur noch 350 kg/h Soda reduziert in der 2. Stufe die Emission auf 175 mg SO₂/m³
55 Rauchgas.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Abgasen unter intermediärer Bildung von Erdalkalio-
xid aus Carbonaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv ein Gemisch aus
5 a) 80 - 95 Gew.% feinteiligem Calciumcarbonat und
 b) 5 - 20 Gew.% feinteiligem Kohlenstoff
eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Additiv bestehend aus
10 a) 88 - 92 Gew.% feinteiligem Calciumcarbonat und
 b) 8 - 12 Gew.% feinteiligem Kohlenstoff
eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kohlenstoff in Form von
15 Graphit eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv in Form von
Diamidkalk (Nebenprodukt aus der Cyanamidherstellung) eingesetzt wird.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv mit einer
Teilchengröße $< 100 \mu\text{m}$ eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv in einer Menge
von 1 bis 10 kg pro 100 m^3 Abgas eingesetzt wird.
- 25 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv in einer 2- bis 5-
fachen stöchiometrischen Menge an Calciumcarbonat bezogen auf den SO_2 -Gehalt des Gases einge-
setzt wird.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der
Einblaszone des Additivs auf 900°C bis 1250°C eingestellt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verweilzeit des Additivs
im Abgasstrom auf 0,5 bis 5 Sekunden geregelt wird.
- 35 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv mit Hilfe von
Düsen in den Feuerraum eingeblasen wird.
- 40 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv dem Brennstoff
direkt zugemischt wird.

45

50

55