



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 059 A1

4(51) F 23 C 1/06
B 01 D 53/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP F 23 C / 272 631 6	(22)	18.01.85	(44)	19.03.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Voigt, H.-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Hauptenbuchner, Klaus, Dipl.-Ing.; Kaffka, Horst, Dipl.-Ing.; Kluge, Wolfgang, Dr.-Ing.; Manig, Gerhardt, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Entgiftung der Rauchgase von Feuerungsanlagen
------	---

(57) Es kommen Trockenadditive bestimmter Korngrößenverteilung zur Verwendung. Die Zugabe erfolgt sowohl direkt in den Kohlestrom als auch an bestimmten Stellen vor allem im Ausgangsbereich des Feuerraumes. Durch diese spezielle Aufteilung der Zugabe des als Trocken-Additiv verwendeten Karbidkalkhydrates in Verbindung mit seiner bimodalen Korngrößenverteilung kommt es zu einer sehr guten Ausnutzung des Additivs bezügl. der Umsetzung mit den toxischen Rauchgasbestandteilen insbes. mit Schwefeldioxid. Das Verfahren ist sowohl für kohlenstaubgefeuerte Kesselanlagen als auch für Wirbelschichtverbrennungsanlagen anwendbar.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Entgiftung der Rauchgase von Feuerungsanlagen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entgiftung von Rauchgasen von Feuerungsanlagen, die mit Braunkohle unterschiedlichen Gehaltes an Ballaststoffen betrieben werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, der zur Verbrennung vorgesehenen Braunkohle vor der Mahltrocknung bzw. vor dem Einblasen in den Feuerungsraum feinkörnige Additive zuzusetzen um den Schwefelgehalt des Rauchgases herabzusetzen. In der Auslegeschrift DE-PS 2 807 076 wird ein Verfahren zur Rauchgasentschwefelung von mit Braunkohle betriebenen Kesselfeuerungen durch Beimischung von Calciumoxid zur Braunkohle vor dem Feuerraum beschrieben, außerdem soll die Abscheideleistung der Elektrofilter verbessert und der Säuretaupunkt günstig beeinflusst werden. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Tatsache, daß es unter den genannten Bedingungen zu Sintervorgängen durch die in der Kohle vorhandenen natürlichen mineralischen Verunreinigungen und die zugesetzten Additive mit bekannten negativen Folgen kommt. Außerdem werden lange Verweilzeiten und unwirtschaftlich hohe, überstöchiometrische Calcium-/Schwefel-Verhältnisse benötigt, woraus sich wieder

größere Mengen zu deponierender Abprodukte ergeben.

Der Mangel vieler Trockenadditiv-Verfahren besteht vor allem darin, daß der Entschwefelungsgrad abhängig von der Braunkohlenart unterschiedlich ist und keine voll befriedigenden Ergebnisse infolge teilweiser Inaktivierung der Additive erhalten werden.

Zur Lösung dieses Problems wurden bereits verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, die aber alle mehr oder weniger große Nachteile besitzen.

So wurden z. B. die Additive mit Hilfe von Luftstrahlen in der Nähe des Feuerraumausgangs eingedüst, wobei es aber zu keiner homogenen Verteilung im Rauchgasstrom kommt, was wiederum zu einer nicht ausreichenden Umsetzung der Schadstoffe führt.

Die vollständige Zugabe unmittelbar vor oder in die Brennerflamme mittels gasförmiger oder flüssiger Trägermittelströme oder die alleinige Zugabe in den Kohlestrom führt ebenfalls zu teilweiser Inaktivierung der Additive, was z. T. wieder mit überstöchiometrischen Zugabeverhältnissen mit bereits genannten Nachteilen kompensiert wird.

Auch die Zugabe des Additivs an mehreren, räumlich verschiedenen Stellen des Feuerraumes mittels Verbrennungsluft und/oder Rauchgas führt nach den bekannten Verfahren und den dazu angegebenen Bedingungen zu nicht befriedigenden Ergebnissen und zu erhöhtem Additiv-Verbrauch (DE-PS 3 128 903, DE-PS 3 106 520).

Aus gleichen Gründen führt die alleinige Zugabe von Additiven in den Rauchgasstrom und die anschließende Rezirkulation der im Gewebefilter abgeschiedenen Produkte in den Brennerraum (DE-PS 3 116 086) oder die alleinige Maßnahme der Erhöhung der relativen Feuchtigkeit des Rauchgases vor Eintritt in die Staubfilter (DE-PS 3 240 273) nicht zu einer befriedigenden Absenkung des Gehaltes an Giftstoffen in den Rauchgasen.

Die Erzielung der für die Additiv-Reaktion günstigen Raumtemperatur z. B. allein durch Zugabe von kaltem Rauch-

gas führt neben auftretenden energetischen und wirtschaftlichen Problemen ebenfalls nicht zu einer ausreichenden Entschwefelung bezogen auf den Additiv-Einsatz (DE-PS 3 133 321, DE-PS 3 020 145).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Gehalt an Giftstoffen in den Rauchgasen von Feuerungsanlagen, die mit Braunkohle, die Schwefel-, Chlor- und Fluorverbindungen enthält, betrieben werden, herabzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Entgiftung von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen, die mit Braunkohlen unterschiedlichen Ballaststoffgehaltes betrieben werden, zu entwickeln, das auf der Basis von Trockenadditiven arbeitet, der Heizflächenverschmutzung entgegen wirkt und den Einsatz verminderter Additivmengen ermöglicht.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, in dem Karbidkalkhydrat mit einer bimodalen Kornverteilung und Kornverteilungsmaxima im Bereich von 0,1 bis 70 μm und von 250 bis 3500 μm in einer Menge von 1 bis 99 Masse-% dem Kohlestrom zugesetzt wird und 99 bis 1 Masse-% dieses Additivs am Ende des Feuer-raumes eingespeist werden, wobei zur Förderung des am Ende des Feuerungsraumes zugesetzten Karbidkalkhydrates ein Teil des Rauchgasstromes zirkuliert oder zusätzlich Luft verwendet wird, und die Verbrennung der Braunkohle in einer defi-

nierten, oxidierenden Feuerraumatmosphäre mit einem Luftverhältnis von 1,4 bis 1,6 und bei Temperaturen, abhängig vom Feuerungsprinzip, im Bereich von 760 bis 1 200 °C erfolgt. Das Karbidkalkhydrat besitzt durch seine Entstehung eine außerordentlich charakteristische, gleichmäßige und z. T. feinteilige Kornstruktur mit einer hohen spezifischen Oberfläche. Unter den Reaktionsbedingungen der Feuerungsanlagen laufen die Entwässerung des Karbidkalkhydrates und die Oxidation des Kohleschwefels relativ schnell ab, so daß die Umsetzung des SO_2 mit dem CaO in oxidierender Atmosphäre die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die Stoffwandlungen zur Einbindung des Kohleschwefels in die festen Verbrennungsrückstände ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist entsprechend seiner Auslegung und der Variabilität der Additiv-Teilstrom-Mengen sehr gut an verschiedenen Feuerungsprinzipien anpaßbar und kann erfolgreich z. B. bei Brennerfeuerungen als auch bei Wirbelschichtverbrennungen zum Einsatz gebracht werden, wobei sich in jedem Falle die bimodale Kornverteilung des Additivs abhängig von den Verweilzeiten unter Reaktionsbedingungen als besonders vorteilhaft erweist.

Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des Schwefeldioxids mit dem Calciumoxid ist als heterogene Reaktion abhängig entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren von der Dauer des Kontaktes zwischen gasförmigen Verbrennungsprodukten und dem Additiv-Feststoff sowie von der Struktur und der spezifischen Oberfläche des Additivs. Die Oberfläche des Additivs wird durch die Sulfat-Bildung, durch Sinterung vzw. von sulfidischen Bindungszuständen, durch Abrieb und Kornzerfall verändert. Das Verweilzeitspektrum läßt sich bei dem hier beschriebenen Verfahren abhängig vom Feuerungsprinzip und der Korngrößenverteilung des Additivs steuern.

Die Verwendung des Karbidkalkhydrats als Trockenadditiv zur Rauchgasreinigung ergibt aufgrund seiner bimodalen Teilchengrößenverteilung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren günstige Voraussetzungen für eine hohe Additiv-Verwertung. Im Korn-

größenbereich von 250 bis 3 500 μm erfolgt die Umsetzung der toxischen Rauchgasbestandteile vorallem über Porendiffusion im Inneren der Teilchen, d. h. bei diesem Anteil des Additivs ist die Verweilzeit unter Reaktionsbedingungen für den Entschwefelungsgrad von Bedeutung, z. B. bei Zugabe zum Kohlestrom. Die feinteilige Fraktion, die bis zu 75 Masse-% des Additivs ausmacht, setzt sich dagegen bei kurzen Verweilzeiten in überwiegender Oberflächenreaktion auch bei hohen Verbrennungstemperaturen ohne die Bildung eingesinterter, nicht reagierter CaO-Kerne, beispielsweise durch Zugabe am Ende des Feuerraumes um.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Lage durch entsprechende Variation des Verhältnisses der beiden Additivströme und der Feuerraum-Bedingungen, Rauchgase, die bei der Verfeuerung von Braunkohlen unterschiedlichen und auch sehr hohen Gehaltes an Verunreinigungen entstehen, zu entschwefeln und andere toxische Verunreinigungen der Rauchgase zu reduzieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat überdies den Vorteil, daß große überstöchiometrische Additivzusätze nicht notwendig sind und die damit verbundenen Nachteile entfallen.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einer üblichen kohlenstaubgefeuerten Kesselanlage, in der Braunkohle mit einem Schwefelgehalt von $S_t^r = 1,4$ bis 1,8 Masse-% zum Einsatz kommt, wird Karbidkalkhydrat (KKH) mit einem Restwassergehalt von < 9 Masse-% und nachstehender Kornverteilung zum Einsatz gebracht:

< 75 μm : 70 Masse-%
Maximum im Bereich von 10 bis 30 μm

> 800 μm : 20 Masse-%

Maximum im Bereich von 1 600 bis 3 000 μm

Dabei wird ein Teil dem Kohlestrom vor Einblasen in den Kessel zugesetzt und ein zweiter Teil an der Umlenkstelle vom 1. Zug zum Querzug des Kessels pneumatisch in den Rauchgasstrom eingetragen. Die Temperaturen im eigentlichen Verbrennungsraum betragen ca. 1 150 °C bei einem Luftverhältnis von 1,3. An der zweiten Zugabestelle herrschen Temperaturen von etwa 850 bis 900 °C.

Die Aufteilung der Additivströme, die erzielten Entschwefelungsgrade und das Ca/S-Verhältnis ergeben sich aus nachstehender Tabelle.

Versuch-Nr.	KKH-Zusatz im Kohlestrom [Ma-%]	KKH-Zusatz nach der Verbrennung [Ma-%]	Ca/S- Verhältnis	Entschwefelungs- grad [Ma-%]
1	100	0	1,35	39
2	90	10	1,35	40 bis 41
3	80	20	1,35	44
4	75	25	1,35	46

Vergleichsbeispiel:

Einsatz von KKH ohne bimodale Verteilung

Versuchs-Nr.	KKH-Zusatz im Kohlestrom [Ma-%]	KKH-Zusatz nach der Verbrennung [Ma-%]	Ca-/S- Verhältnis	Entschwefelungs- grad [Ma-%]
V	100	0	1,35	36 bis 37

Beispiel 2

In einer kleintechnischen Wirbelschichtverbrennungsanlage, in der Braunkohle gem. Beispiel 1 mit einer Körnung von 0,01 bis 4 mm und Arbeitsgeschwindigkeiten von 2,5 bis 3,0 m·sec⁻¹ bei einem Luftverhältnis von 1,3 und Temperaturen von ca. 820 °C verbrannt wird, kommt KKH mit einer Teilchengrößenverteilung gem. Beispiel 1 und einem Restwassergehalt < 8 Masse-% als Trockenadditiv zum Einsatz. Nach Erreichen stabiler Betriebsbedingungen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Versuchs-Nr.	KKH-Zusatz im Kohlestrom [Ma-%]	Ca/S- Verhältnis	Entschwefelungs- grad [Ma-%]
A	100	2	95
B	100	1,9	90

Vergleichsbeispiel:

Einsatz von KKH ohne bimodale Verteilung

Versuchs-Nr.	KKH-Zusatz im Kohlestrom [Ma-%]	Ca/S- Verhältnis	Entschwefelungs- grad [Ma-%]
C	100	2	85

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Entgiftung von Rauchgasen von Feuerungsanlagen, die mit Braunkohle unterschiedlichen Gehaltes an Ballaststoffen betrieben werden, gekennzeichnet dadurch, daß Karbidkalkhydrat mit einer bimodalen Kornverteilung und Kornverteilungsmaxima im Bereich von 0,1 bis 70 μm und von 250 - 3 500 μm in einer Menge von 1 bis 99 Masse-% dem Kohlestrom zugesetzt wird und 99 bis 1 Masse-% dieses Additivs am Ende des Feuerraums eingespeist werden, wobei zur Förderung des am Ende des Feuerungsraumes zugesetzten Karbidkalkhydrats ein Teil des Rauchgasstroms zirkuliert oder zusätzlich Luft verwendet wird und die Verbrennung der Braunkohle in einer definierten, oxidierenden Feuerraumatmosphäre mit einem Luftverhältnis von 1,4 bis 1,6 und bei Temperaturen, abhängig vom Feuerungsprinzip, im Bereich von 760 bis 1200 °C erfolgt.