



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 834 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 53/34

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD B 01 D / 325 013 0	(22)	12.01.89	(45)	14.03.91
(71)	EWU Engineering-GmbH, Storkower Straße 134, O - 1055 Berlin, DE				
(72)	Weiß, Siegfried, Prof Dr. sc. techn.; Wanko, Helmut, Dr.-Ing.; Beck, Dieter, Prof. Dr. sc. nat.; Greßmann, Andreas, Dipl.-Ing.; Kubitz, Karl, Dipl.-Ing.-Ök.; Ackermann, Burkhard, Dipl.-Ing., DE				
(73)	EWU Engineering-GmbH, Storkower Straße 134, O - 1055 Berlin; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, O - 4200 Leuna Merseburg; Institut für Biotechnologie der Akademie der Wissenschaften, O - 7010 Leipzig, DE				
(54)	Verfahren zur Reduzierung der Sulfatbildung bei der regenerativen Rauchgasentschwefelung				

(55) Sulfatbildung; Entschwefelung; Rauchgas; Kraftwerk; Waschflüssigkeit; Ethylendiamintetraessigsäure; Inhibitor; Tensid; Alkylenoxid-addukt; Natriumsulfit; Natriumhydrogensulfitlösung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Sulfatbildung bei der regenerativen Rauchgasentschwefelung von in kohle- oder ölgefeuerten Kraftwerken anfallenden Rauchgasen. Das Ziel der Erfindung ist es, mit geringem Aufwand und einfachen Mitteln das Verfahren zur Reduzierung der Sulfatbildung ökonomisch zu gestalten. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Sulfatbildung der Waschflüssigkeit zu senken, wobei die Abscheidung von Schwefeldioxid nicht beeinträchtigt, die Verfügbarkeit des wiedergewinnbaren Schwefeldioxids erhöht wird und keine Nachteile für die Desorption und Abwasserentsorgung entstehen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Waschflüssigkeit mehrere Stoffe mit unterschiedlicher Wirkung, insbesondere ein Stoff mit Inhibitorwirkung und ein Stoff mit grenzflächenaktiver Wirkung, z. B. ein nichtionogenes Tensid in Form eines Alkylenoxid-Adduktes, zu dosiert werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Reduzierung der Sulfatbildung bei der regenerativen Rauchgasentschwefelung mittels Inhibitoren enthaltender, aus Natriumsulfit-Natriumhydrogensulfitlösung bestehender Waschflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß zu der Waschflüssigkeit die Inhibitoren in einer Kombination mit Alkylenoxid-Addukten mit einer Konzentration von 0,05 bis 0,25 g/l zugegeben werden.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der unerwünschten Sulfatbildung bei der regenerativen Rauchgasentschwefelung von in kohle- oder ölgefeuerten Kraftwerken anfallenden Rauchgasen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei den in bekannten Patenten beschriebenen Verfahren, wie in DE OS 2034453, DE OS 2831209, DE AS 2304496 oder DD-WP 200606, wird eine Waschflüssigkeit, die im wesentlichen Sulfit, z. B. Natriumsulfit, enthält, für die Absorption eingesetzt. Im Absorber wird der größte Teil des Sulfits, z. B. Natriumsulfit, durch die Aufnahme von Schwefeldioxid aus dem Rauchgas in Hydrogensulfit, z. B. Natriumhydrogensulfit, überführt, das sich in der Regenerationsstufe durch thermische Behandlung wieder in Sulfit und Schwefeldioxid hoher Reinheit umwandeln läßt.

Durch den im Rauchgas enthaltenen Sauerstoff wird ein Teil des in den Absorber eingeführten Sulfits irreversibel in Sulfat, z. B. Natriumsulfat, überführt, das aus dem Verfahren ausgekreist und durch eine stöchiometrische Menge Sulfit, z. B. Natriumsulfit oder Natronlauge ergänzt werden muß, was zu einer Kostenerhöhung des Verfahrens führt.

Es ist bekannt, daß die Sulfatbildungsreaktion durch bestimmte Stoffe, insbesondere Spuren von Schwermetallen, stark begünstigt werden kann. Bei den bekannten Lösungen wird die Inhibitorwirkung bestimmter stickstofforganischer Verbindungen, hauptsächlich der Sulfatbildung genutzt. Trotzdem ist bei den sehr großen Stoffströmen der Rauchgasentschwefelung die ökonomische Belastung durch die Sulfatbildung immer noch erheblich.

Ziel der Erfindung

Die vorliegende Erfindung verfolgt das Ziel, mit geringem Aufwand und einfachen Mitteln ein Verfahren zur Reduzierung der Sulfatbildung ökonomisch zu gestalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Sulfatbildung der Waschflüssigkeit zu senken, wobei die Abscheidung von Schwefeldioxid nicht beeinträchtigt, die Verfügbarkeit des wiedergewinnbaren Schwefeldioxids erhöht wird und keine Nachteile für die Desorption und die Abwasserentsorgung entstehen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Waschflüssigkeit mehrere Stoffe mit unterschiedlicher Wirkung, insbesondere ein Stoff mit einer Inhibitorwirkung und ein Stoff mit einer grenzflächenaktiven Wirkung, z. B. ein nichtionogenes Tensid in Form eines Alkylenoxid-Adduktes zu dosiert werden. Als Inhibitor wird z. B. Ethylendiamintetraessigsäure oder p-Phenylendiamin eingesetzt.

Die benötigte Menge an Inhibitor oder Komplexbildner und grenzflächenaktivem Stoff ist insbesondere von den in der Sorptionslösung enthaltenen Spurenelementen abhängig.

Eine Reduzierung des Sulfatgehaltes ergibt sich durch die Kombination bekannter Inhibitoren mit grenzflächenaktiven Stoffen, z. B. Alkylenoxid-Addukten.

Bei dem Einsatz dieser Alkylenoxid-Addukte bildet sich an der Phasengrenzfläche Gas-Flüssigkeit ein Tensidfilm aus, der bereits in monomolekularer Dicke voll wirksam ist. Während dadurch die Löslichkeit von Schwefeldioxid unbeeinflusst bleibt, verringert sich der Sauerstofftransport in die Flüssigkeitsphase.

Bei Alkylenoxid-Addukten mit kritischer Mizzellbildungskonzentration ab 60°C tritt durch Dehydratisierung der Ethylenoxiddkette eine Verschiebung des HLB-Wertes in Richtung geringer Wasserlöslichkeit ein. Damit sind eine Fraktionierung und eine bevorzugte Sorption an der Oberfläche der in der Waschflüssigkeit enthaltenen katalytisch-oxidativ wirksamen Flugasche als Mikrofeststoffpartikel verbunden, wodurch der Löseprozeß von Schwermetallen aus diesen Partikeln erheblich beeinflusst wird.

Die Auswahl geeigneter nichtionogener Tenside erfolgt unter Beachtung einer möglichst geringen Schaumbildung, einer Verschiebung des HLB-Wertes durch Dehydratisierung der Ethylenoxiddkette in höhere Temperaturbereiche, hohe thermische Langzeitstabilität, nicht toxisches und nicht korrodierendes Verhalten und des Preises.

Ausführungsbeispiel

Zur Reduzierung der Sulfatbildung bei der regenerativen Abtrennung von Schwefeldioxid aus Rauchgasen, bei welcher die Waschflüssigkeit im Kreislauf zwischen Absorber und Desorber geführt wird, wird der Waschflüssigkeit Ethylendiamintetraessigsäure als Inhibitor in Kombination mit einem Alkylenoxid-Addukt, bestehend aus Polypropylenoxid und

Polyethylenoxid (Kettenlänge 17 bis 22 Moleküle) zugesetzt. Als Waschflüssigkeit wird eine Natriumsulfit-Natriumhydrogensulfitlösung verwendet. Um eine Reduzierung der Sulfatbildung zu erreichen, genügen bereits geringe Konzentrationen an Inhibitor und grenzflächenaktivem Stoff, vorzugsweise in einem Bereich 0,05 bis 0,25 g/l Lösung. Die erreichbare Sulfatreduzierung beträgt 40 bis 50 %, mindestens 20 %. Die Dosierung der Zusatzstoffe – Inhibitor und grenzflächenaktiver Stoff – erfolgt in einem Ansatzbehälter, in welchem die frische Waschflüssigkeit, die dem Absorber zugeführt wird, bereitgestellt wird. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe erreicht. Es wird Waschflüssigkeit mit den Zusatzstoffen in dem Maße zugegeben, wie Waschflüssigkeit aus dem Kreislauf abgestoßen wird. Die Zusatzstoffe besitzen eine thermische Langzeitstabilität, um bei Temperaturen von über 100 °C im Desorber ihre Wirksamkeit zu behalten. Für einen Abgasstrom von $1,10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ (feucht) im Betriebszustand und einem Schwefeldioxidgehalt von 0,2 Vol.-% und einem Sauerstoffgehalt von 5 Vol.-% sind zum Ausgleich für die Sulfatbildung etwa 1,2 t/h 45%ige Natronlauge erforderlich. Bei Einsatz der oben ausgewiesenen Kombinationen an Zusatzstoffen können somit mindestens 240 kg/h, oft bis zu 480 kg/h 45%ige Natronlauge eingespart werden. Bis 6000 Betriebsstunden je Jahr entspricht das einer Einsparung von mindestens 1440 t/a, oft aber bis zu 2880 t/a an 45%iger Natronlauge.