

Vortragstitel



„Optimierungsansätze zur Steigerung der SO₂- Minderung mittels Direktentschwefelung im GKS Schweinfurt“

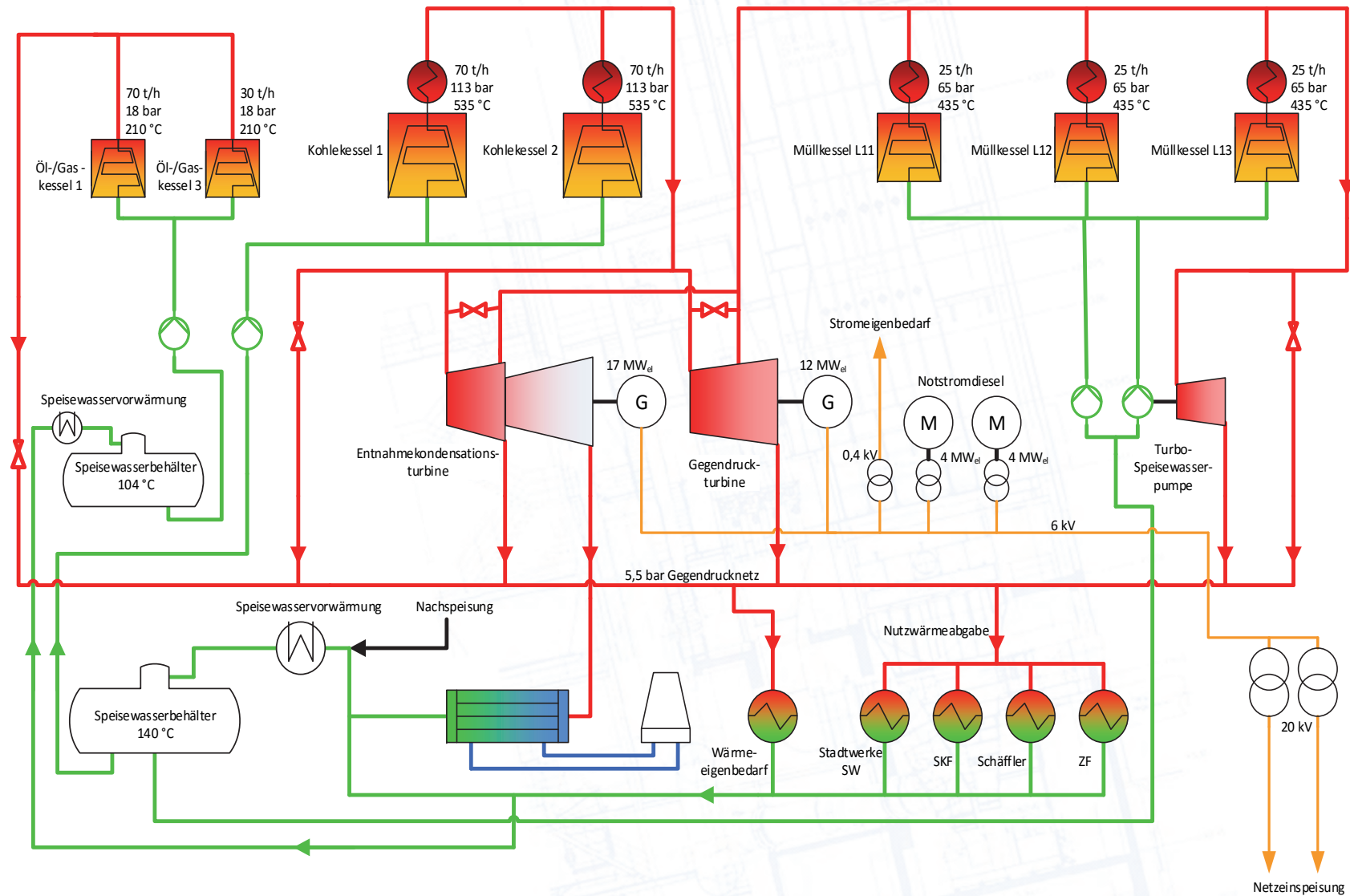
Ragnar Warnecke, GKS

Volker Müller, GKS

Stefan Langer, GKS

Andreas Wiedl, ete.a

Übersicht GKS



Einleitung

- Der SO₂-Emissionsgrenzwert der Kohlekessel 1 und 2 betrug bis Ende 2015 700 mg/m³_{i.N.tr.}
- Im Jahresmittel wurden bis 2015 ca. 540 mg/m³_{i.N.tr.} erreicht
- Nach der Novellierung der 13. BImSchV gilt seit 01/2016 ein SO₂-Grenzwert von 250 mg/m³_{i.N.tr.} (Altanlagenregelung)
- Favorisierte Maßnahme zur Einhaltung des neuen Grenzwertes (nach Konzeptstudie 2014 *):
→ *Ergänzung der vorhandenen REA (konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat) um eine zusätzliche Direktentschwefelungsstufe*

* Betrachtete Alternativen:

- Vorhd. CDAS-Verfahren mit Vorabscheidung durch Natriumbicarbonat
- Konditioniertes Wirbelschichtverfahren mit Kalkhydrat (neu)
- Konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat (neu)
- Sprühabsorption mit Kalkmilch (neu)
- Kalksteinwäsche (neu)

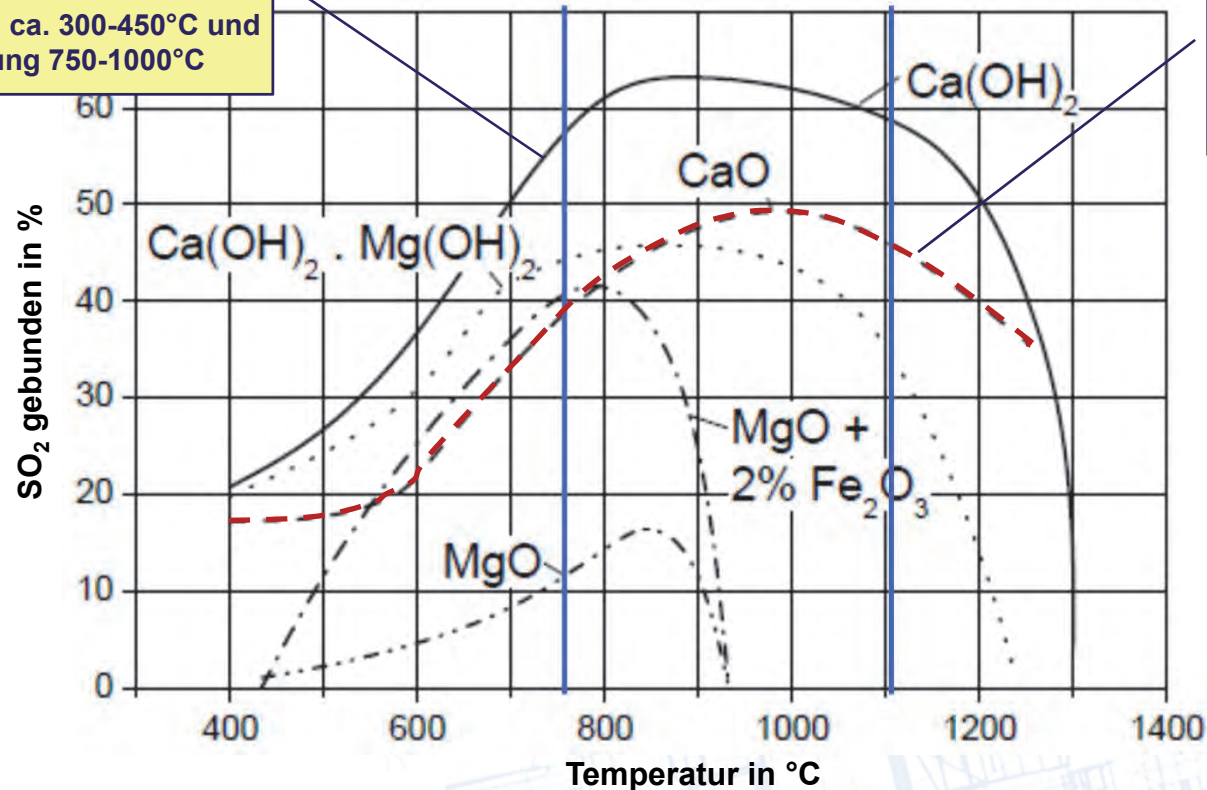
Grundlagen

- Grundlage des (Hochtemperatur-) Direktentschwefelungsverfahrens ist die direkte Reaktion zwischen CaO und SO_x im Temperaturbereich von ca. $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Als Additive eingesetzt werden Kalkstein oder auch Kalkhydrat, wobei durch den Temperatureinfluss das für die Reaktion mit SO_x erforderliche CaO spontan gebildet wird
- Selektive Wirkung auf die Gaskomponente $\text{SO}_x \rightarrow$ Bildung stabiler Reaktionsprodukte anderer Bestandteile (z.B. HCl) erst bei $T < \text{ca. } 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $450\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Gleichmäßige Verteilung des Sorbens in der richtigen Temperaturzone im Feuerraum erforderlich, da die Reaktionen innerhalb von sehr kurzer Zeit (Millisekunden) ablaufen

Grundlagen

CaO wird schnell ab 300°C aus Ca(OH)_2 gebildet. Üblicher Temperaturbereich ca. 300-450°C und Direktentschwefelung 750-1000°C

CaO wird zunächst aus CaCO_3 gebildet. Üblicher Temperaturbereich ca. 850-1100°C.

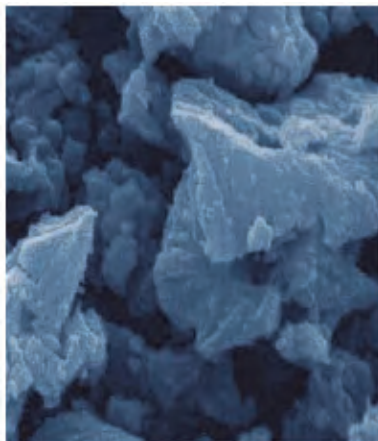


[Quelle: Rheinkalk]



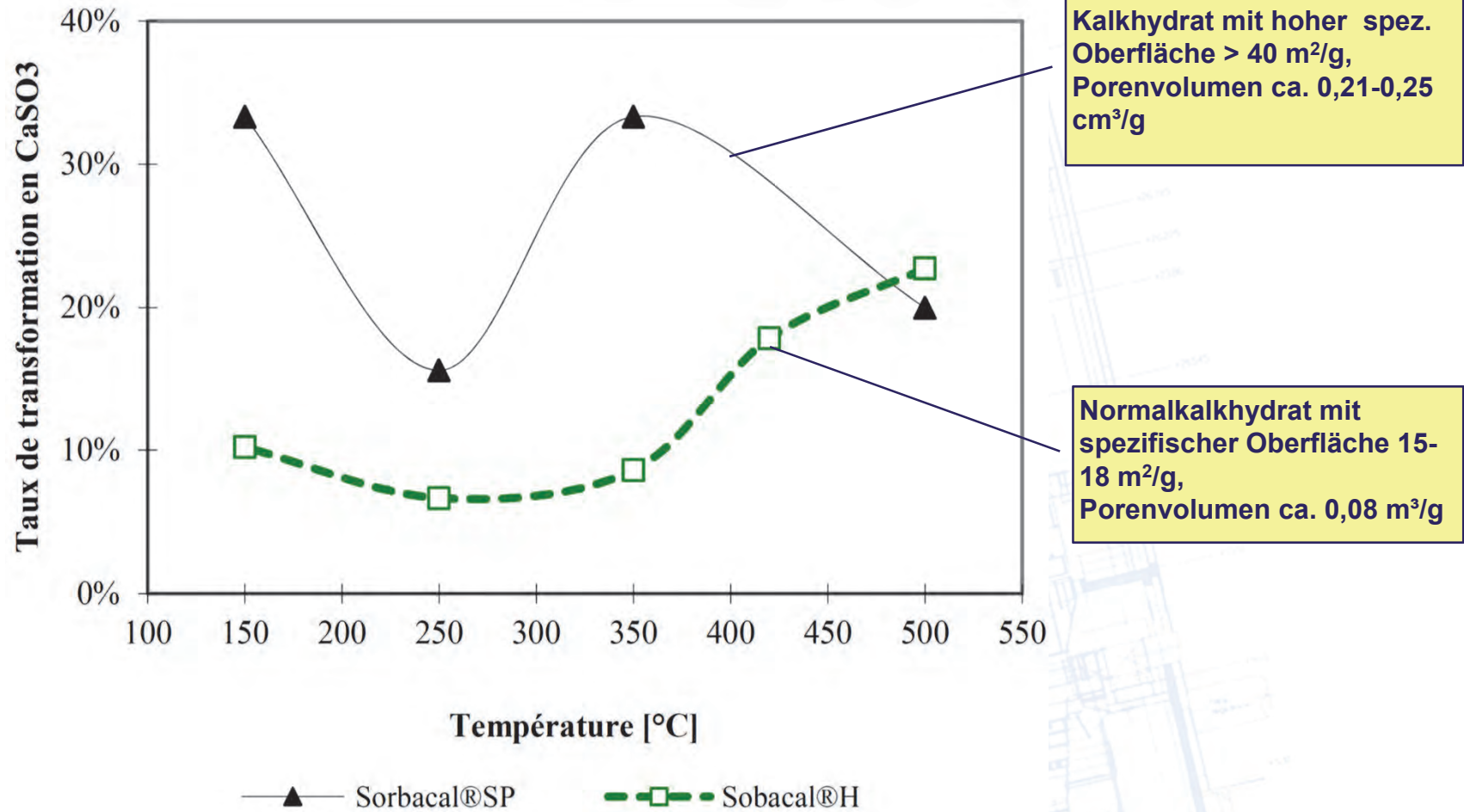
Grundlagen

- Weiterentwickelte Kalkhydrate ermöglichen tiefere Einsatztemperaturen in den nachgeschalteten Kesselzügen für die SO₂-Abscheidung (ca. 350 – 400 °C)
- Oberflächenstruktur des Sorbens:
 - spezifische Oberfläche [m²/g]: Stoffaustauschfläche für die chemischen Reaktionen
 - Porenvolumen [cm³/g]: innere Oberfläche für die Adsorption der Schadstoffmoleküle



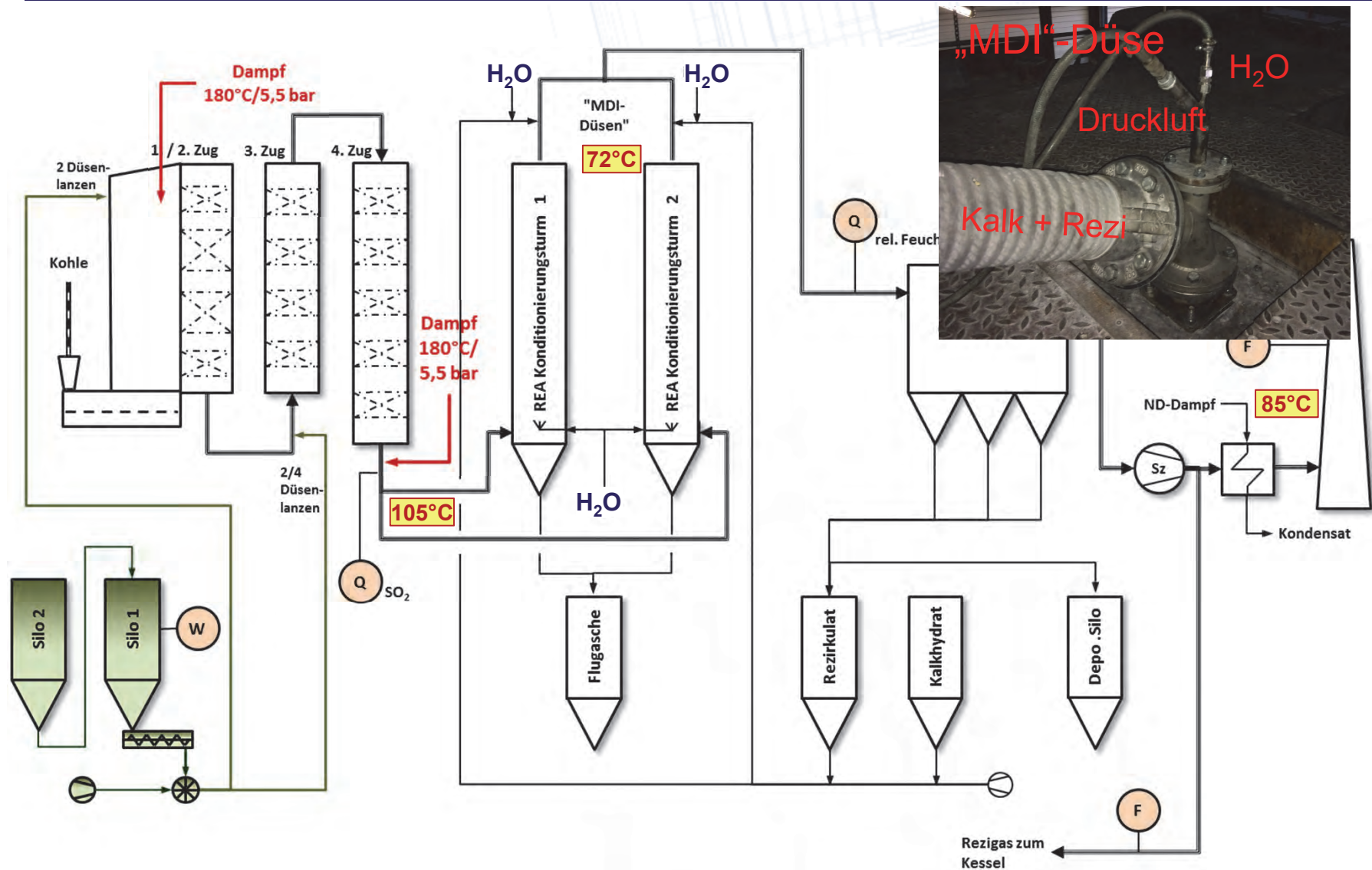
[Quelle: Rheinkalk]

Grundlagen



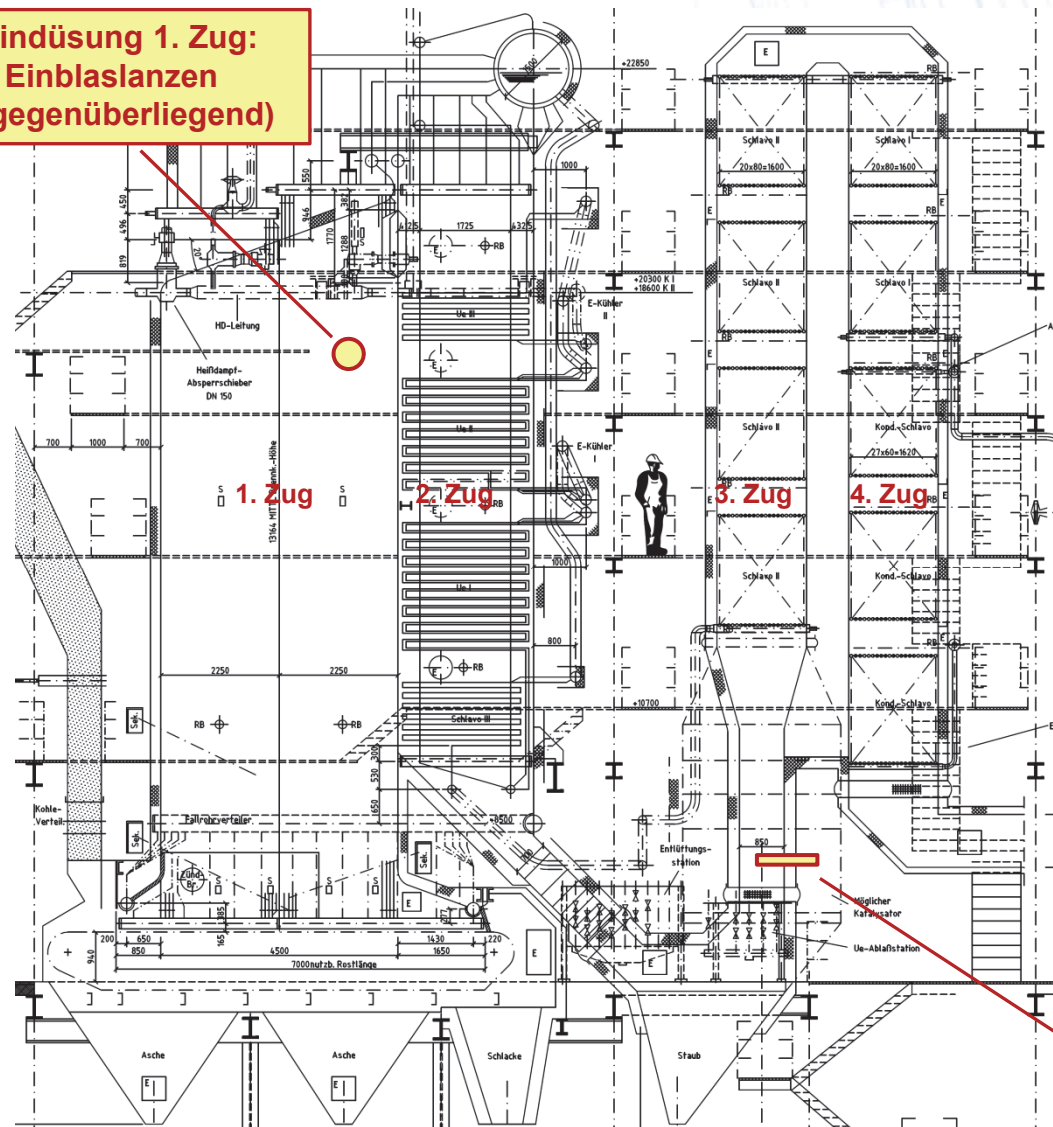
[Quelle: Lhoist]

Schema Kohlekessel 1 / 2 mit REA



Versuchsaufbau Sorbenseindüsung

**Eindüsung 1. Zug:
2 Einblaslanzen
(gegenüberliegend)**



**Eindüsung 3. Zug:
4 Einblaslanzen**

Versuchsaufbau Sorbenseindüsung



**Dosiersilo (links)
Vorratssilo (rechts)**



**Dosierschneckenboden,
Durchblassschleuse**



**Gewichtserfassung
Dosiersilo mit
Wägezellen**

Versuchsdurchführung - eingesetzte Sorbentien

1. Kalkhydrat, Sorbacal® SP,
 - BET-Oberfläche 42 m²/g
 - Porenvolumen (BJH) 0,25 cm³/g
2. Kalkhydrat, Sorbacal® SPS,
 - BET-Oberfläche 40 m²/g
3. (Normal-) Kalkhydrat, (von GKS standardmäßig in der Kohle-REA eingesetztes Sorbens)
 - BET-Oberfläche 15 m²/g
4. Kalksteinmehl (von GKS standardmäßig in den Wäschern der Müllverbrennung eingesetztes Sorbens)

Versuchsdurchführung - Randbedingungen

- Während Versuchsphasen Herausnahme von K1 aus dem Regelverbund mit K2, um möglichst konstante Betriebszustände zu erhalten
- Die dem Abgasstrom zugeführten Sorbensmengen wurden i.d.R. fest eingestellt & innerhalb eines Dosierintervalls nicht verändert.
- Die Versuche wurden nach ersten Betriebserfahrungen ohne Frischkalkzugabe & Rezirkulation in der REA durchgeführt, d.h.; die SO₂-Minderung erfolgte ausschließlich durch die im Kessel zugegebene Sorbensmenge

Versuchsdurchführung - Randbedingungen

- Übernahme SO₂-Rohgaswert von K2, da nach Start Eindüsung an K1 kein „Rohgaswert“ mehr vorhanden ist (Prinzip: „gleicher Brennstoff → gleiche Schadstoffkonzentrationen“)
- O₂-Korrektur des SO₂-Rohgaswertes von K2 zur Berücksichtigung unterschiedlicher Feuerungsbedingungen (K1 vs. K2):

$$E_B = E_M \times \frac{21 - O_{2,B}}{21 - O_{2,M}}$$

E = Emissionswert [mg/m³_{i.N.tr.}]

Index M = Messung

Index B = Bezug

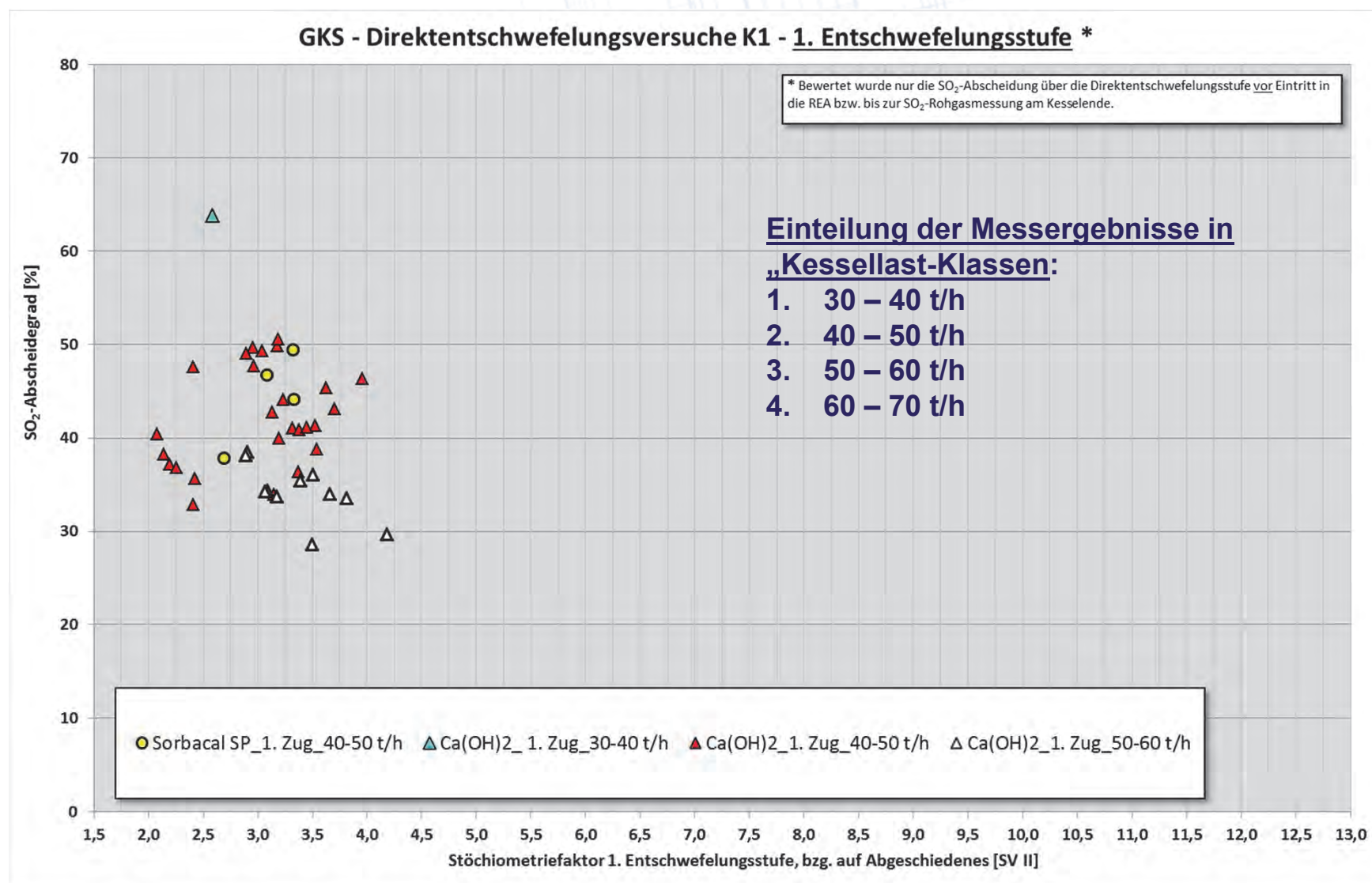
$$SO_{2,K1} = SO_{2,K2} \times \frac{21 - O_{2,K1}}{21 - O_{2,K2}}$$

K1, K2 = Kessel 1, Kessel 2

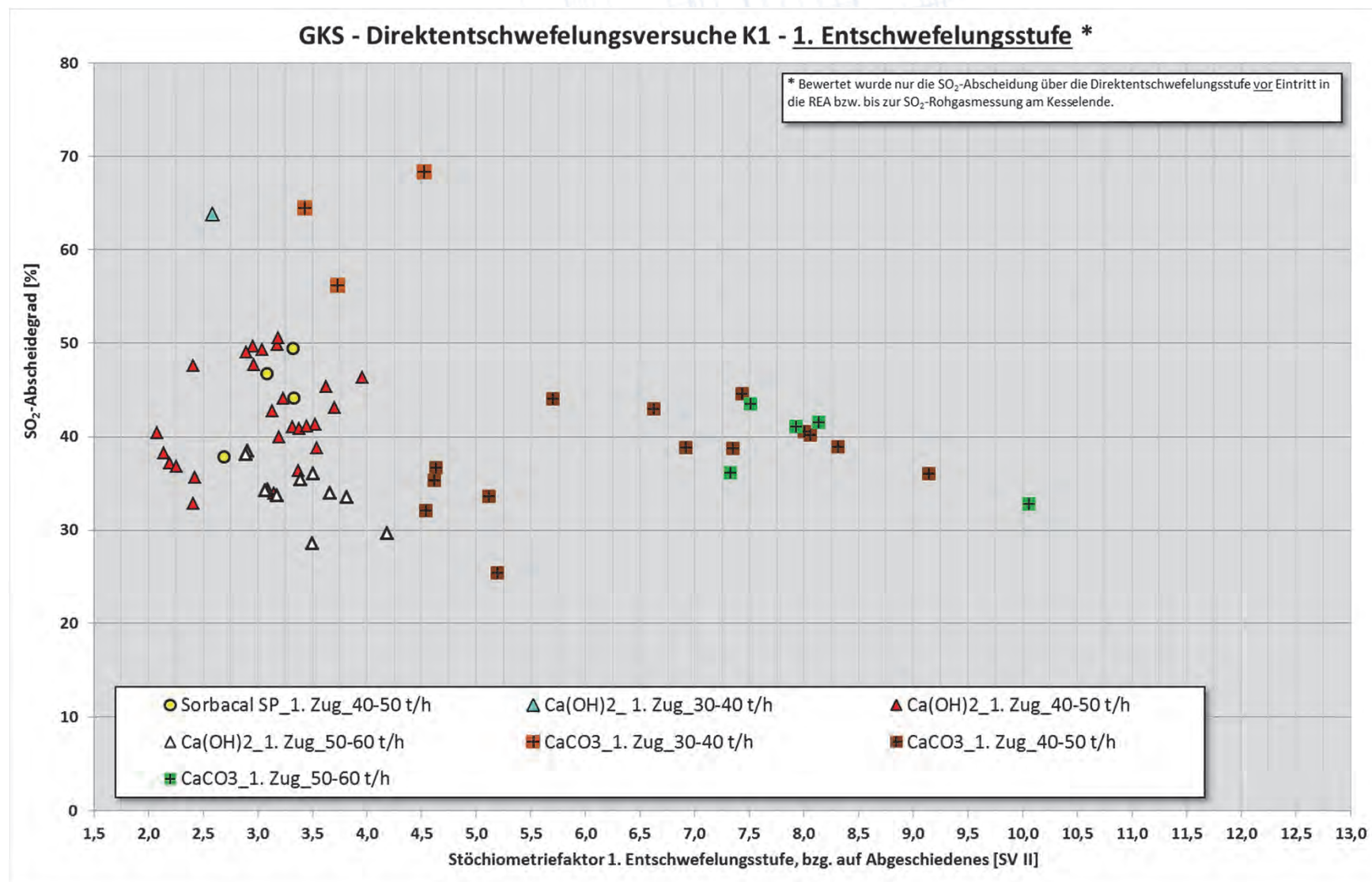
Bestimmung der Abscheideleistungen (gestuft)

	„Direktentschwefelung“ (1. Stufe)	„REA gesamt“
SO₂-Massenstrom, Eintritt	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} = \dot{V}_{\text{Rohgas}} \times c_{\text{SO}_2, \text{Rohgas}} [\text{kg/h}]$	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} = \dot{V}_{\text{Rohgas}} \times c_{\text{SO}_2, \text{Rohgas}} [\text{kg/h}]$
SO₂-Massenstrom, Austritt	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{aus}} = \dot{V}_{\text{Rohgas}} \times c_{\text{SO}_2, \text{Zwischengas}} [\text{kg/h}]$	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{Kamin}} = \dot{V}_{\text{Kamin}} \times c_{\text{SO}_2, \text{Kamin}} [\text{kg/h}]$
SO₂-Massenstrom, abgeschieden	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ab}} = \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} - \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{aus}} [\text{kg/h}]$	$\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ab}} = \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} - \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{Kamin}} [\text{kg/h}]$
Wirkungsgrad Abscheidung	$\eta_{\text{SO}_2, \text{ab}} = \frac{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} - \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{aus}}}{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}}} [-]$	$\eta_{\text{SO}_2, \text{ab}} = \frac{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}} - \dot{m}_{\text{SO}_2, \text{Kamin}}}{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ein}}} [-]$
Stöchiometrie, bez. auf abgeschiedene Schadstoffmenge, Ca(OH)₂	$\text{SV II} = \frac{\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ab}} \times \frac{74}{64}} [-]$	
Stöchiometrie, bez. auf abgeschiedene Schadstoffmenge, CaCO₃	$\text{SV II} = \frac{\dot{m}_{\text{CaCO}_3}}{\dot{m}_{\text{SO}_2, \text{ab}} \times \frac{100}{64}} [-]$	

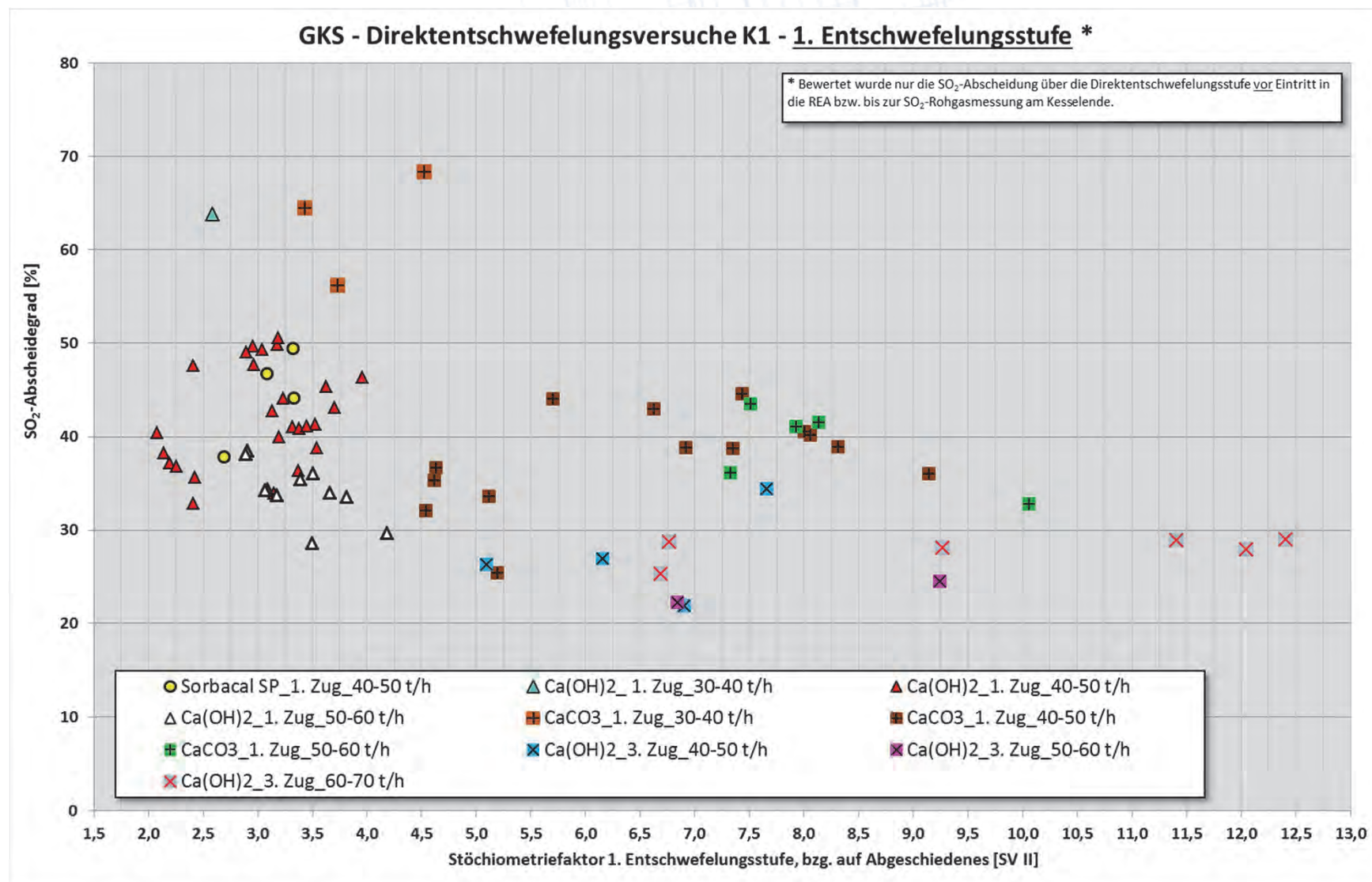
Ergebnisse 1. Entschwefelungsstufe



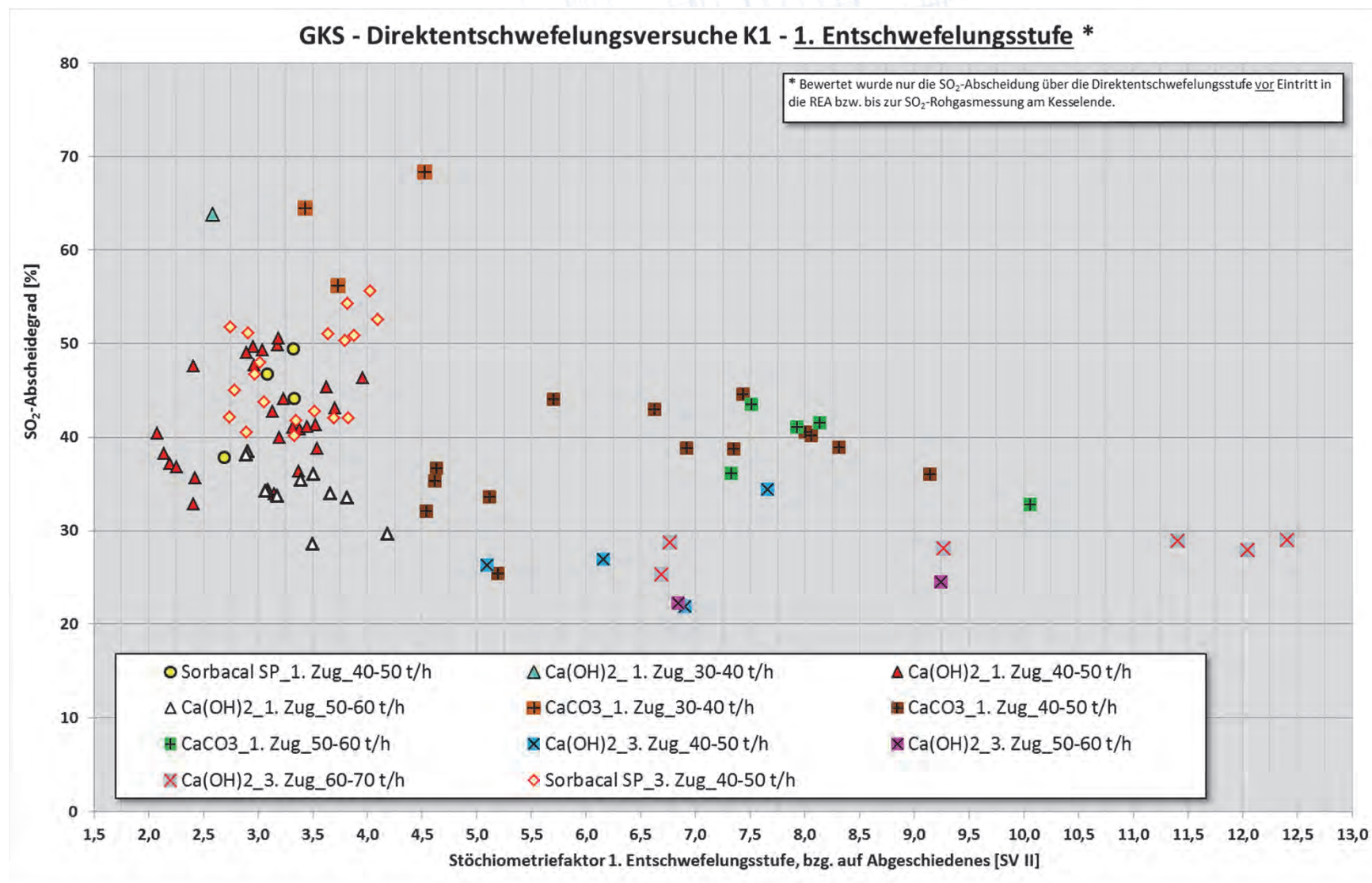
Ergebnisse 1. Entschwefelungsstufe



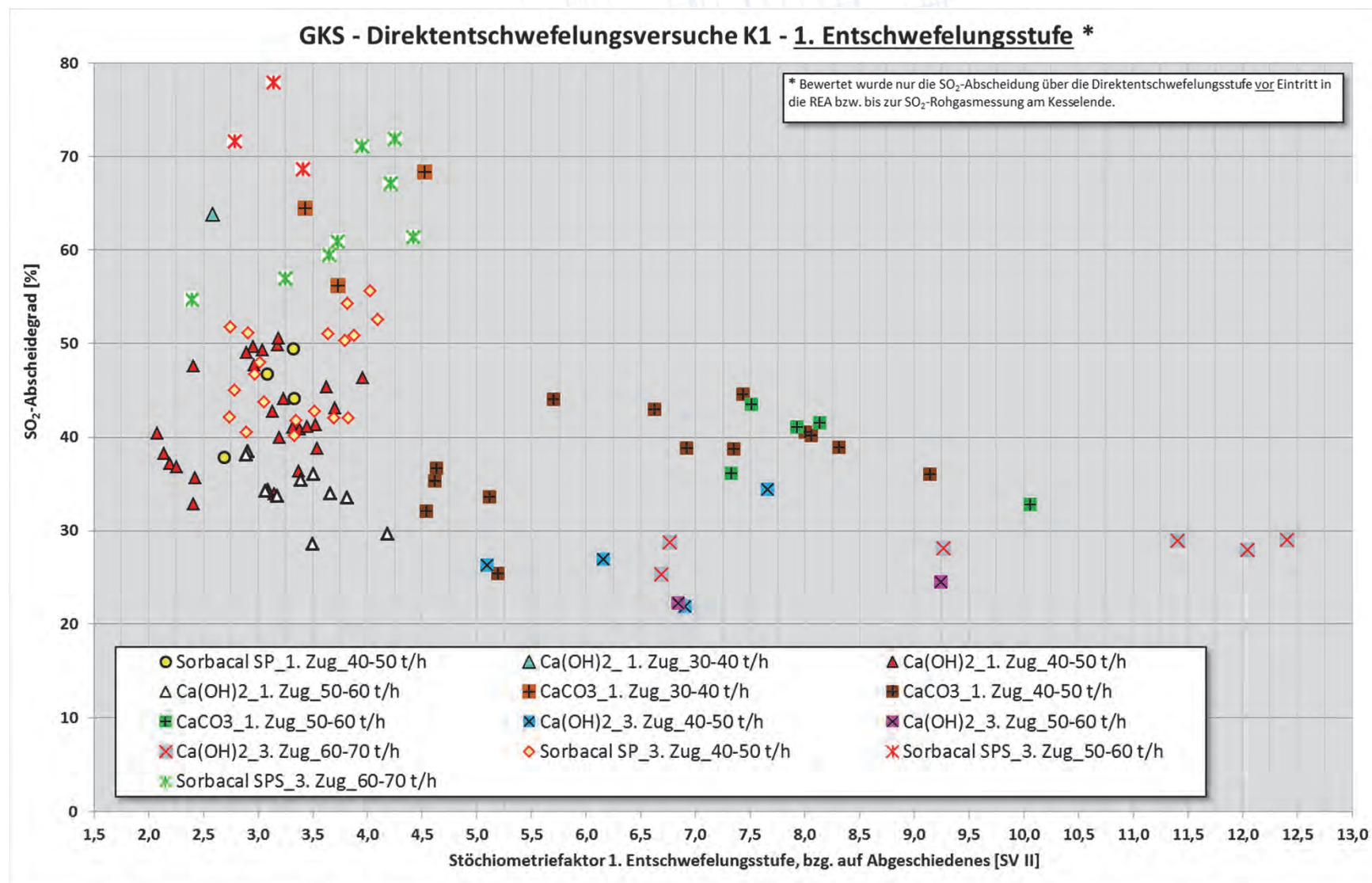
Ergebnisse 1. Entschwefelungsstufe



Ergebnisse 1. Entschwefelungsstufe



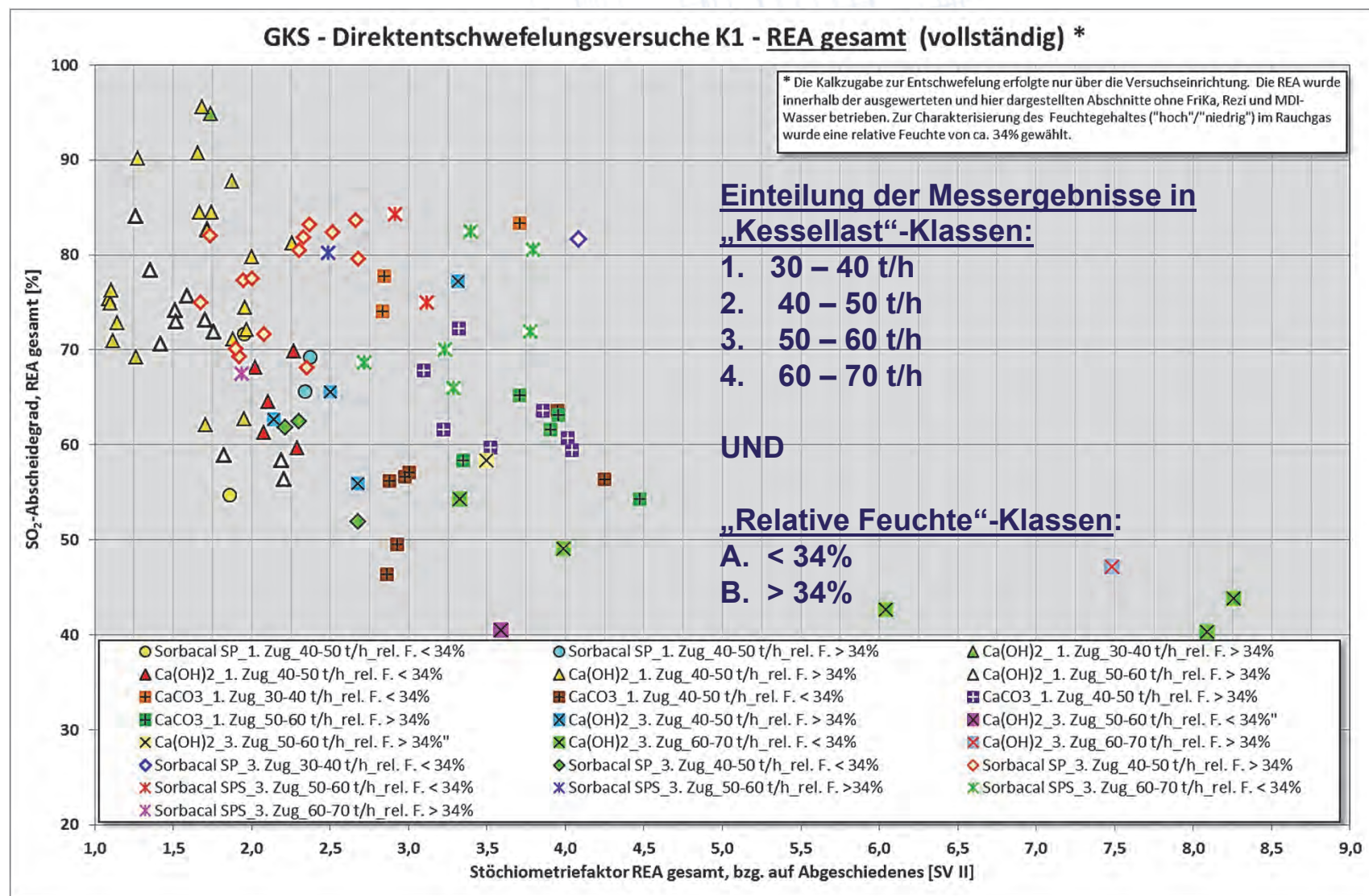
Ergebnisse 1. Entschwefelungsstufe



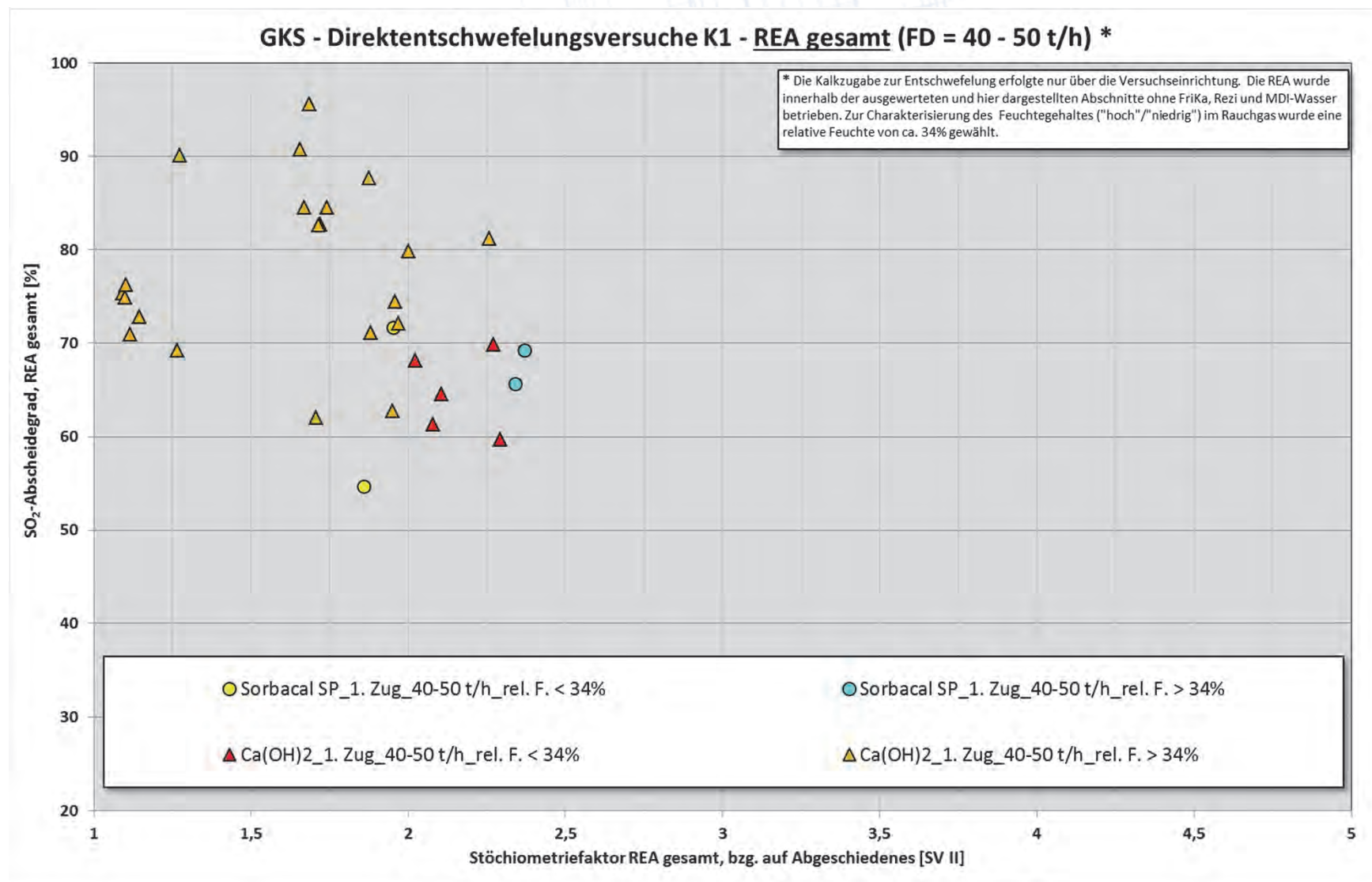
Zwischenfazit „1. Entschwefelungsstufe“

- Einsatz von hochreaktiver Kalkhydrat-Qualität „SPS“ im 3. Zug am effektivsten – auch bei hoher Last;
→ erreichte SO₂-Abscheidegrade ca. 60 – 80%
- Normalkalkhydrat im 3. Zug führte auch bei hohem Additivüberschuss zu den niedrigsten SO₂-Abscheidegraden von ca. 20 - 35%
- Einsatz von hochoberflächigem KH („SP“) im 1. Zug bringt keine signifikanten Vorteile gegenüber Normal-Kalkhydrat;
→ SO₂-Abscheidegrade für beide Qualitäten ca. 35 – 55%
- Einsatz von Kalksteinmehl im 1. Zug führte auch bei hohem Additivüberschuss zu SO₂-Abscheidegraden von ca. 30 – 45% (Ausnahme Schwachlast)

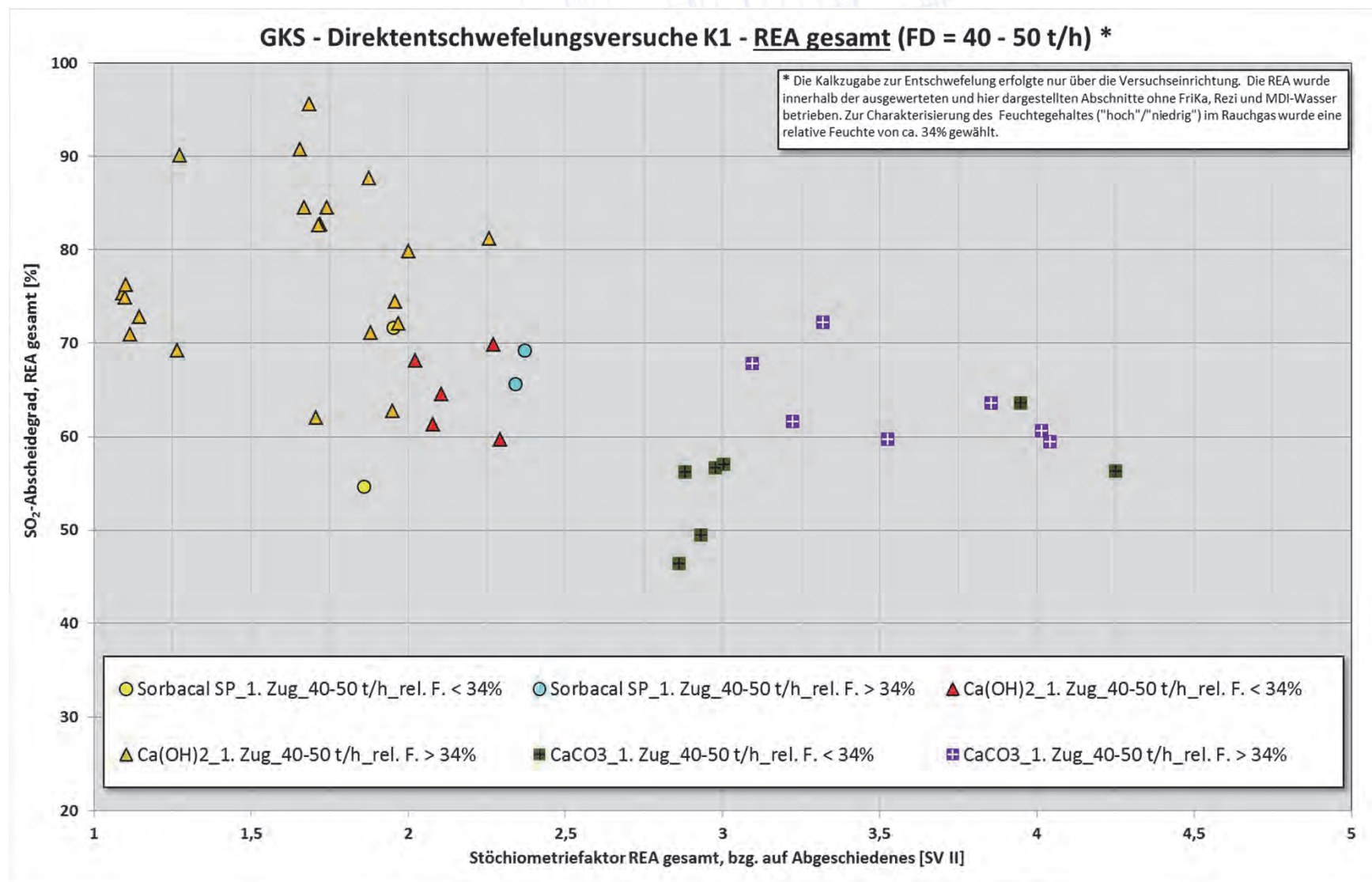
Ergebnisse „REA gesamt“



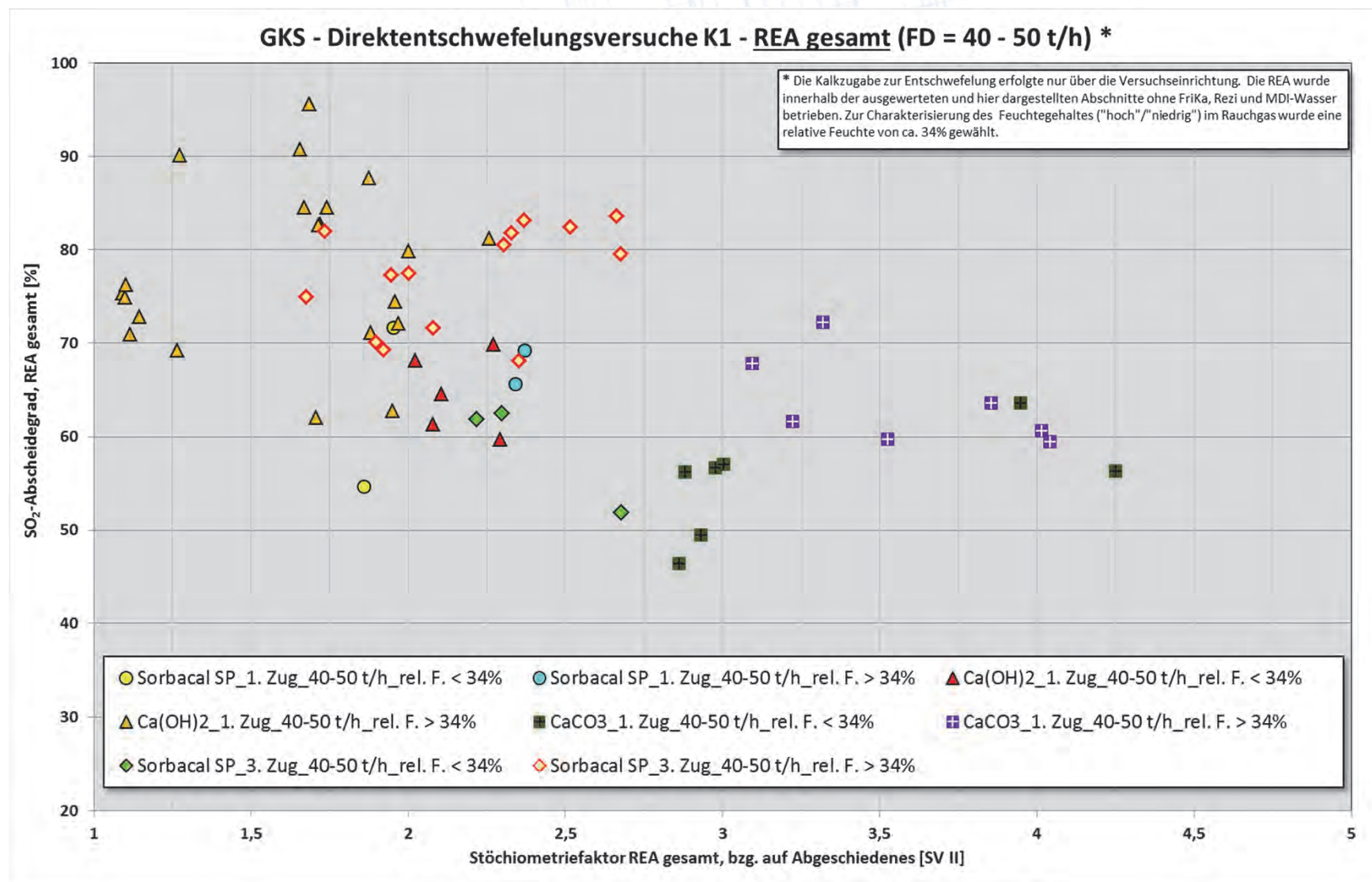
Ergebnisse „**REA gesamt**“ (Dampfmenge 40 – 50 t/h)



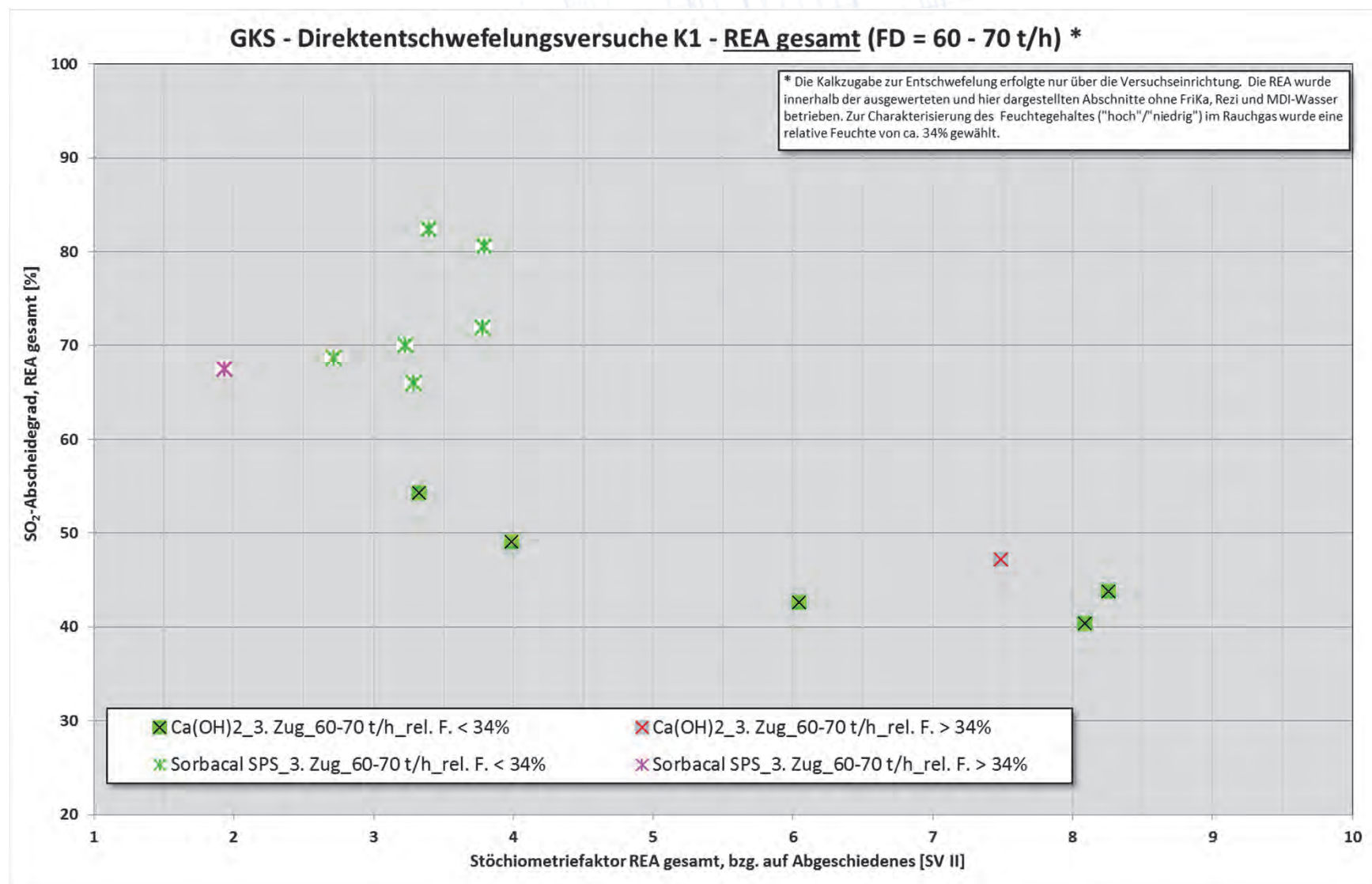
Ergebnisse „**REA** **gesamt**“ (Dampfmenge 40 – 50 t/h)



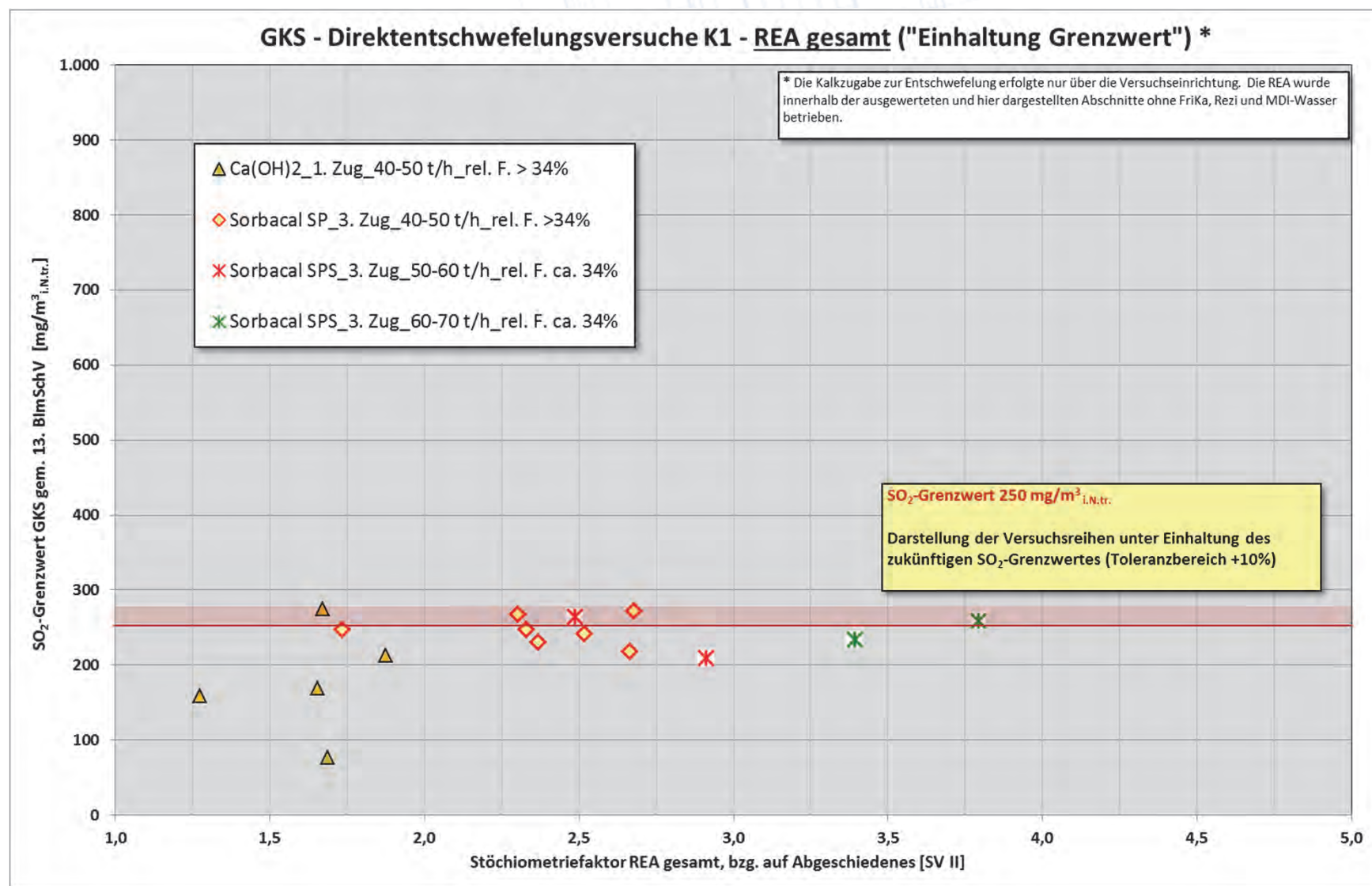
Ergebnisse „**REA** gesamt“ (Dampfmenge 40 – 50 t/h)



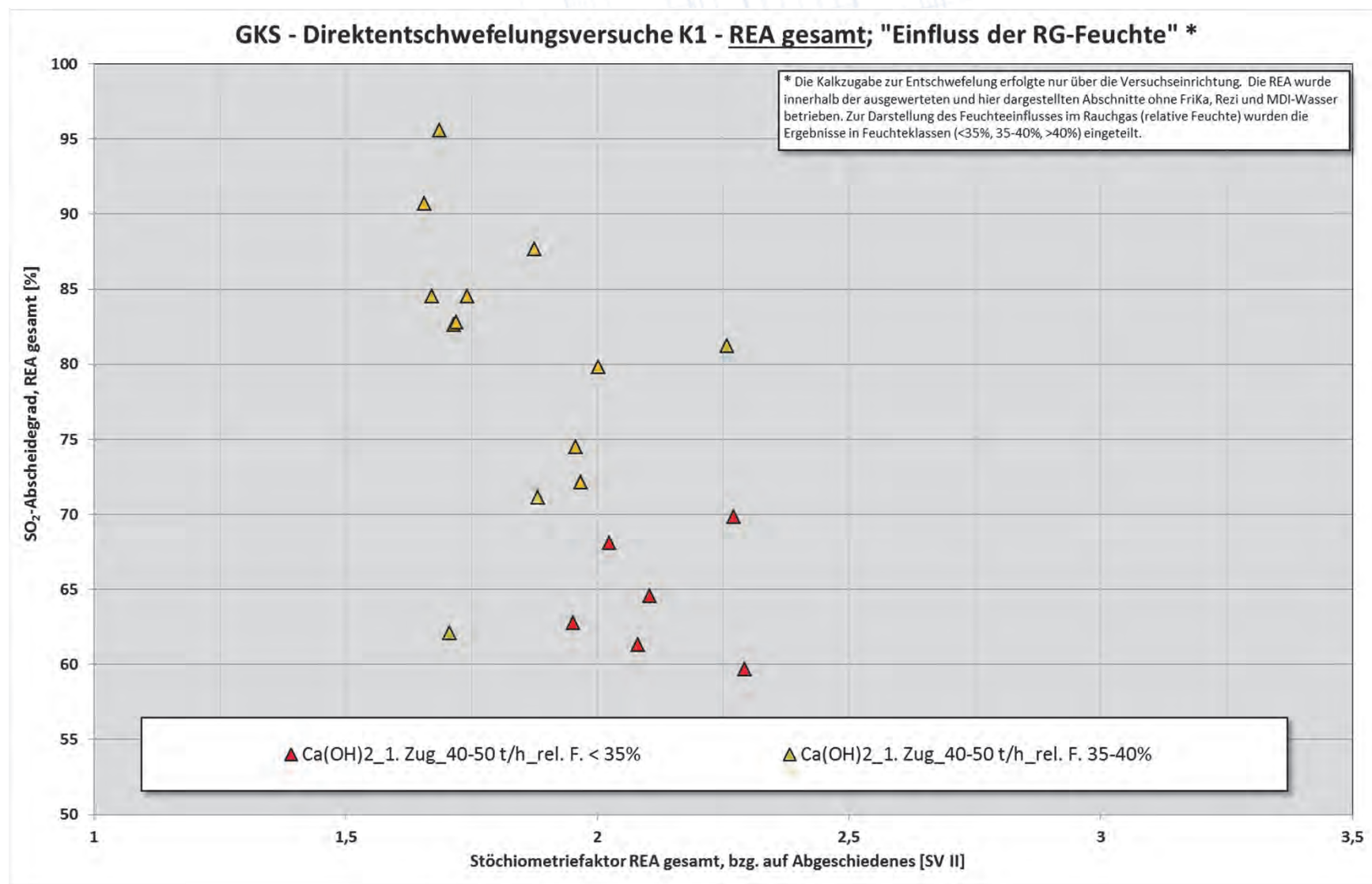
Ergebnisse „**REA gesamt**“ (Dampfmenge 60 – 70 t/h)



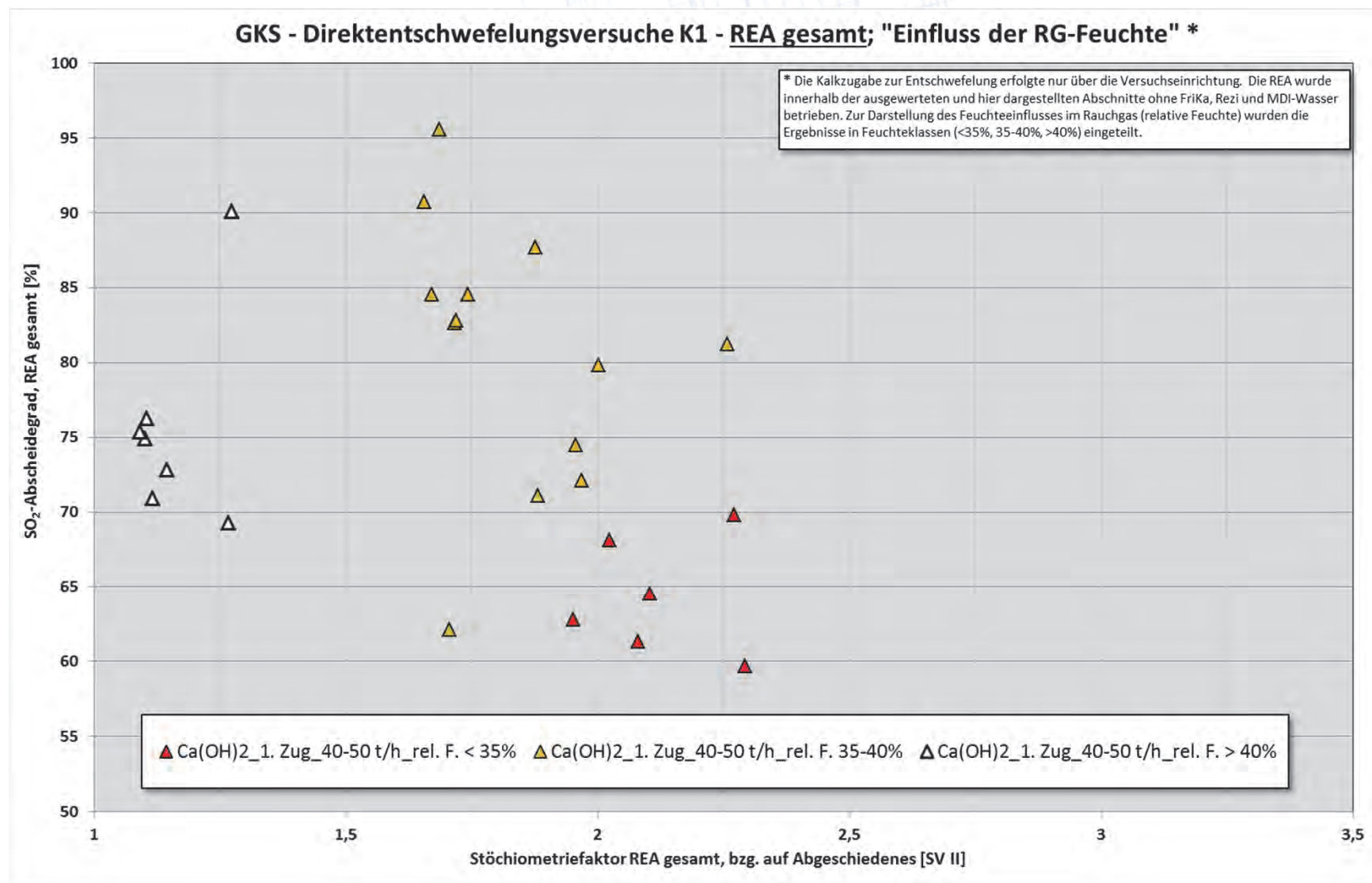
Ergebnisse „**REA gesamt**“ – Einhaltung Grenzwert



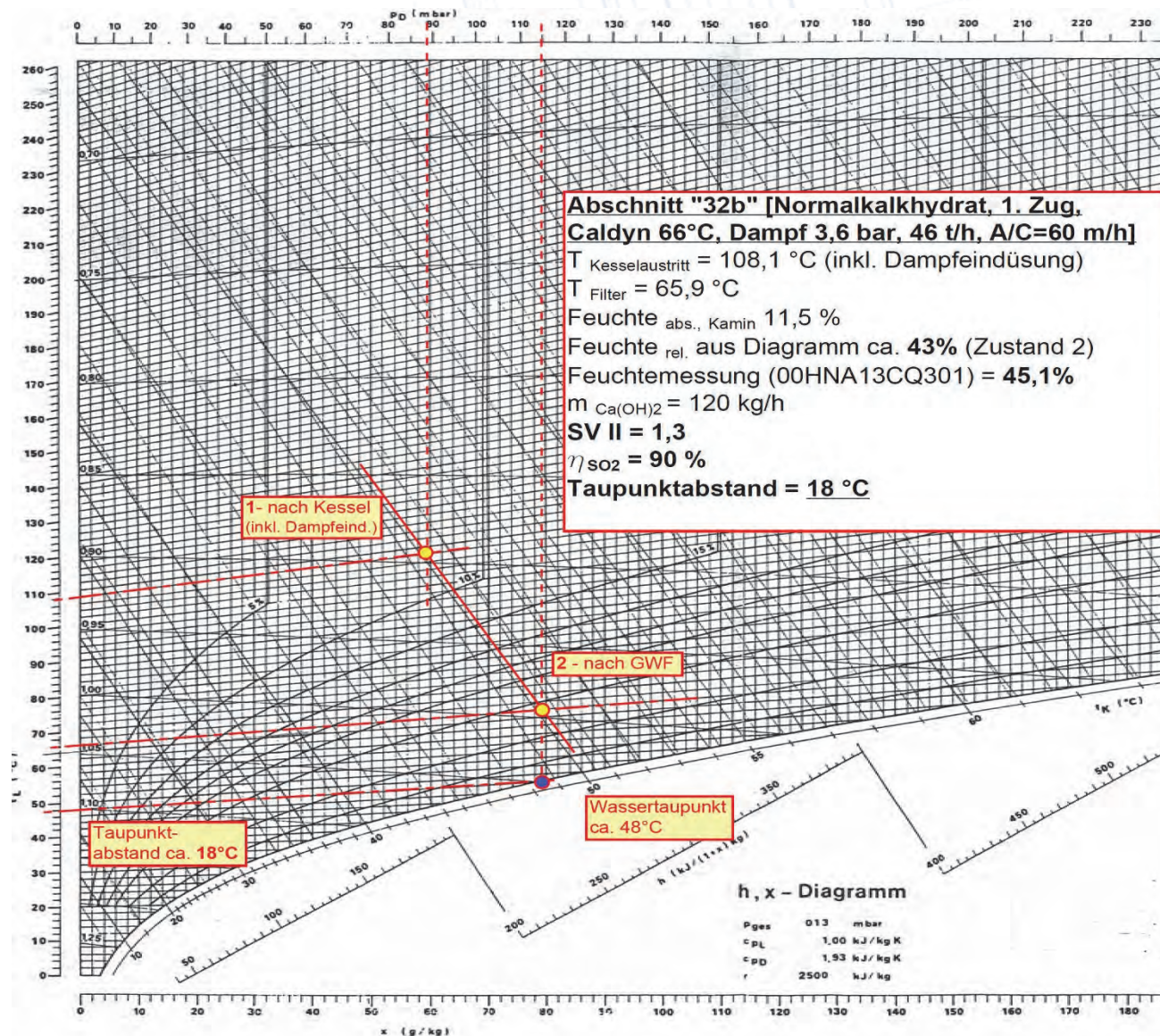
Ergebnisse „**REA** gesamt“ - Feuchteinfluss



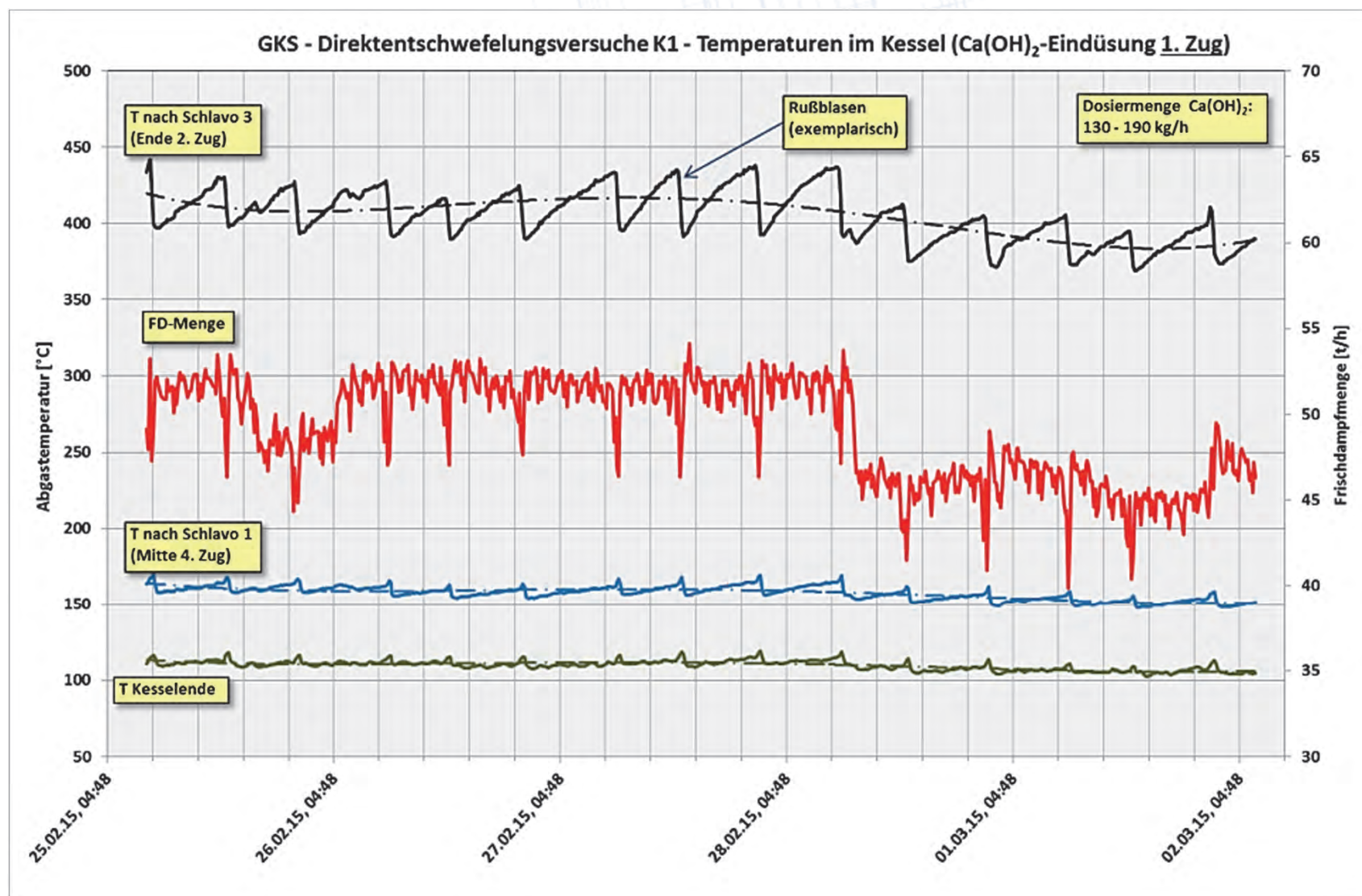
Ergebnisse „**REA gesamt**“ - Feuchteinfluss



Rauchgasfeuchte – Darstellung im Mollier-hx-Diagramm



Einfluss Sorbensdosierung auf Kesseltemperaturen



Zusammenfassung, Ausblick (1)

- Effektivste Abscheidung in 1. Entschwefelungsstufe (bis Eintritt REA) mit „Sorbacal® SPS“ im 3. Zug
- Höchste Abscheidegrade bei niedrigen Stöchiometrien (bis 95%, $SV_{II} < 2$) über REA gesamt mit Normal-Kalkhydrat im 1. Zug (in Verbindung mit hoher Rauchgasfeuchte)
- In den Kesselzügen bilden sich Ablagerungen (reversibel), die zum Anstieg der Kesseltemperaturen führen; besonders ausgeprägt bei Sorbens-Eindüsung im 1. Zug
→ Häufigeres Rußblasen erforderlich (Verschleiß)
- ... deswegen wird die Eindüsung einer hochreaktiven Kalk-Qualität im 3. Kesselzug bevorzugt;
die Nachrüstung der erforderlichen Anlagenausrüstung befindet sich gerade in der Realisierung (IBN Ende 2016)

Zusammenfassung, Ausblick (2)

- Zukünftig ist eine höhere Feuchte im Rauchgas (*relative Feuchte* > 35 – 40 %) für optimale Abscheidebedingungen in der REA anzustreben;
(wird durch neue SNCR-Düsen mit Treib-/Kühldampf unterstützt)
- Mit der Ergänzung einer Direktentschwefelungsstufe – auch unter Verwendung von hochreaktivem Kalkhydrat – ist der SO₂-Grenzwert 250 mg/m³ im GKS wirtschaftlich erreichbar
- Nächste Schritte:
 - Prozessoptimierung hinsichtlich „Balance“ zwischen (teurem) hochreaktiven Kalkhydrat und Normal-Kalkhydrat in der REA
 - Tropfenmessungen in den Konditionierungstürmen zwecks „Ausloten“ der Grenzen der Verdampfungskühlung

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



**ete.a Ingenieurgesellschaft für Energie- und
Umweltengineering & Beratung mbH, 35423 Lich**



REA-, SCR- und Entstaubungsanlagen in Großkraftwerken, 22./23. November 2016, Düsseldorf
R. Warnecke, V. Müller, S. Langer, A. Wiedl

