



499 SOUTH CAPITOL STREET SW WASHINGTON D C 20024 • TELEPHONE 554-0606 • CABLE: GALAXYINC
TELEX: 248461

MASTER

VOLUME I

EVALUATION OF THE STEINMUELLER-DESULFURIZATION
PROCESS FOR COAL-FIRED UTILITY BOILERS

FOR THE
UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY

IN ACCORDANCE WITH CONTRACT #DE-AC03-79SF10538

TASK 012

BY

Robert Ware Straus, Dr. Von Bismarck, Dr. Fischer
and Staff Assistants

Galaxy, Incorporated
Suite 103
499 South Capitol Street, S.W.
Washington, D.C. 20024

January, 1981

DISCLAIMER

This report was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States Government. Neither the United States Government nor any agency thereof, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof.

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

TABLE OF CONTENTS	PAGE
1. INTRODUCTION.....	1
2. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	2
3. SCOPE AND METHODOLOGY.....	6
3.1 Scope of Work	
3.2 Frame of the Evaluation	
3.3 Methodology	
4. BASIC PROCESS DATA.....	8
4.1 General	
4.2 Process Description	
4.2.1 Background	
4.2.2 NO _x Suppression	
4.2.3 SO ₂ Suppression	
4.2.4 State & Planning of Development	
4.3 Applicability to U.S. Boilers	
5. ECONOMICS.....	19
6. BASIC PROCESS STRENGTHS & WEAKNESSES.....	21

Appendix 1:

OPERATING EXPERIENCE AND FIELD DATA OF A 700 MW COAL-FIRED UTILITY BOILER WITH RETROFIT LOW NOX STAGED MIXING BURNERS by K. Liekert and S. Michelfelder, L.&C. Steinmueller GmbH, 5270 Gummersbach 1, West Germany, pages 251-277, published in Volume 1, "Utility boilers and NOX control by combustion modification", of the EPA-EPRI conference on stationary combustion NOX control, Denver, October, 1980.

Appendix 1 on page 23.

DISCLAIMER

This book was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States Government. Neither the United States Government nor any agency thereof, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise, does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof.

Appendix 2:

Photograph of two low NOX staged mixing burners,
installed in a 700 MW coal-fired utility boiler.

Appendix 2 on page 50.

Appendix 3:

Experiments on flue gas desulfurization with
hydrate of white lime and hydrate of dolomite
for oil- and coal-fired furnaces (Versuche zur
Entschwefelung von Rauchgasen mit Weißkalkhydrat
und Dolomitmalkhydrat bei Öl- und Kohlenstaub-
Feuerung) by Dipl.-Ing. Klaus Goldschmidt, Stuttgart,
VDI-Zeit-schrift, Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr.
21, August 1968, VDI-Verlag, Düsseldorf, in German
with an English abstract.

Appendix 3 in Volume II.

1. INTRODUCTION

In July 1980, Coal Utilization Division of DOE requested Galaxy to conduct a preliminary and extremely limited investigation of the lignite burning 300 megawatt station being developed by the Rheinisch-Westfälische Elektrizitätswerke (RWE) in West Germany.

DOE directed Galaxy-Planco in Hamburg to arrange with RWE for Messrs. Hoy and Challice, internationally recognized experts from the U.K. to accompany the Galaxy-Planco personnel on a preliminary visit.

Our people arranged the visit and provided a gross description of the process and the economics as they had been determined at that time. This report was completed in October, 1980.

Messrs. Hoy and Challice separately reported on the technology.

In November, the Office of Coal Utilization requested Galaxy-Planco, in cooperation with their retained combustion/flue gas expert, Dr. Fischer, to do further work with Mr. Michelfelder at Steinmueller, and evaluate the basic strength of the process in relation to coal-fired utility boilers.

Further communications with, and visits to Steinmueller resulted in this report.

2. SUMMARY & CONCLUSIONS

2.1 Background

L. & C. Steinmueller GmbH is one of the leading German producers of utility boilers and related environmental control equipment. Based on a new concept of retrofit low NOX staged mixing burners, Steinmueller is currently developing a direct desulfurization process for utility boilers fired with pulverized bituminous coal. The approach is to add powdered calcium compounds to the combustion air. The calcium captures the sulfur during combustion in a low temperature zone of the flame to form a dry sulfate which is removed along with the fly ash in electrostatic precipitators or bag filters.

Efforts in the late sixties to desulfurize bituminous coal by injection of calcium additives to the combustion process have reached only limited success. Sintering of the additive and intensive slagging in the radiant section of the boiler occurred. These effects were attributed to high flame temperatures. During the last two years, new development work has started in Austria, Germany and the U.S. In Germany, the Rheinisch-Westfälische Elektrizitätswerke (RWE) will apply the

process in a lignite-fired 300 MW generating station, where combustion temperatures can be kept well below 1200 degree C., a maximum temperature limiting a feasible application of the process. As Steinmueller's new concept of mixing burners provides a flame zone with temperatures around 1100 degree C., into which the calcium compounds can be injected via the combustion air, a direct desulfurization appears feasible also for pulverized coal boilers. Steinmueller is currently developing the process with a burner on a 3 MW scale. The development aims at meeting the new SO₂ emission standard of 650 mg SO₂/Nm³ by installation of retrofit burners into existing power stations without modification of the boiler.

This evaluation compiles initial data on the process, its economy and its main strengths and weaknesses.

2.2 CONCLUSIONS

The evaluation allows the following conclusions:

- The process is designed to meet SO₂ emission standards of 0.52 lb SO₂ per 10⁶ BTU which are more stringent than current U.S. standards (1.2 lb/10⁶ BTU) and exhibits good adaptability to different sulfur contents and qualities of coal.
- The concept of the process is based on a new retrofit low NO_x staged mixing burner that has successfully completed two years of test in a 700 MW power station.
- Process technology is very simple compared to FGD-systems. The concept is based on a conventional circular burner with additional tertiary air nozzles distributed concentrically around the burner mouth. Calcium compounds, such as calcium hydroxide or calcium carbonate, are added to the combustion process with the tertiary air.
- The development is aiming at 50 % SO₂ suppression at a molar Ca/S-ratio of 2 and a retrofit concept involving essentially a modification of only the burner. The development is in an early pilot stage

with a single burner on a 3 MW scale. As the next stage, operation of the desulfurization in a utility boiler is planned for 1981.

- Process economy is characterized by very low capital cost of around 10 % as compared to scrubbers and site specific operating cost.

- As the process is expected to involve only minor modifications to the boiler (opening in the boiler wall for the tertiary air) the process is fundamentally applicable to U.S. boilers, provided the temperature in the outer zone of the flame can be kept around 1.100 degree C. i.e. if dry ash removal is used. The least retrofit effort is seen for wall fired and tangentially fired boilers.

3. SCOPE AND METHODOLOGY

3.1 Scope of Work

The scope is set forth in the task assignment:

"In cooperation with their retained combustion/flue gas expert, Dr. Fischer, Galaxy-Planco will work with Dr. Michelfelder at Steinmueller in preparing a report on Steinmueller's process for controlling combustion to reduce emissions. This study should show the basic process strength, the weakness and the economics.

"It should also evaluate whether there is sufficient similarity between the German boiler design and the American boiler design parameters, so that the process could be readily used here.

"The report should give the state of the development at the present time, and report the development progress as planned by Steinmueller."

3.2 Frame of the evaluation

This evaluation was prepared in December 1980. The report compiles initial data on the process and is

based on the published material included in the Appendix and on information supplied by Dr. Michelfelder of Steinmueller during a preliminary meeting. The early stage of development as well as a pending patent clearly limit the information available for this evaluation.

3.3 Methodology

Subsequent to an exchange of letters between Galaxy and Steinmueller, some advance information was relayed to Galaxy, who then set up a verification meeting with their expert Dr. Fischer and Dr. Michelfelder of Steinmueller, which was held at Gummersbach on December 4th.

The present report was prepared by Galaxy-Planco in Germany in cooperation with Dr. Fischer.

4. BASIC PROCESS DATA

4.1 General

L. & C. Steinmueller GmbH has over several years been active in the SOX/NOX field and is currently constructing large lime/gypsum scrubbers (under Chemico/Mitsui license) in German utilities. Some current development work centers on use of FGD product -recycling in the construction industry.

Steinmueller has recently developed and tested in a 700 MW coal fired power station a new retrofit low NOX staged mixing burner. The burner design concept and test results are described in Appendix 1. Based on the new burner design, Steinmueller is developing (approx. since mid 1979) a direct SOX

suppression technique by the addition of calcium compounds to the combustion air to be applied in pulverized coal fired boilers.

Steinmueller is currently experimenting on a pilot scale, using a 3 MW burner in a test facility at the International Flame Research Foundation in Ijmuiden, Netherlands. This burner has first been operated with natural gas, doped with SO₂ and/or H₂S to facilitate the control of parameters. First experiments with coal are stated to have been successfully started by the end of November 1980. The first conclusive results of these experiments are expected for the beginning of 1981.

4.2 Process Description

4.2.1 Background

Attempts to reduce SO₂ directly by the addition of calcium compounds to the boiler were reported for Germany in the late sixties (see for example Appendix 3, which according to Steinmueller is up to the

present date still the best published fundamental treatment of the process). These experiments were not continued due to intensive slagging in the radiant section of the boiler attributed to high flame temperatures.

Three scientists, Dr. M.P. Heap (now with Energy & Environmental Research Cooperation, Santa Anna, Calif.), Dr. K. Hein (now with Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk A.G., Niederaussem, West-Germany) and Dr. S. Michelfelder (now with Steinmueller GmbH, Gummersbach, West-Germany), who had all been working on NOX/SOX for several years at the International Flame Research Foundation at Ijmuiden, continued this fundamental approach of a direct SOX suppression at their respective laboratories.

Steinmueller developed an NOX suppression method by using the multistaged burner.

4.2.2 NOX Suppression

The Steinmueller concept of a staged mixing burner (SM-burner) is described in Appendix 1. As shown in Fig. 1 of Appendix 1, the pulverized coal is fed to the

burner throat by an annular fuel gun and injected concentrically to the burner axis. The former secondary air is split up into two streams, a reduced secondary air flow which is passed as usual through the annular air duct surrounding the fuel gun and a tertiary air flow to four tertiary air nozzles which are placed concentrically about the burner quarl exit. The tertiary air exits are visible in the photograph attached in Appendix 2.

Fig. 2 of Appendix 1 shows a schematic of the anticipated flow and mixing regime of the SM burner. The flame is characterized by two distinct zones of different stoichiometry, a fuel-rich primary zone close to the burner exit, followed by an overstoichiometric secondary or burn out zone. While the primary zone is characterized by high temperatures, low temperatures of around 1,100 degree C. are found in the outer burn out zone, thus offering the possibility to apply temperatures below 1,200 degree C. needed for direct SO₂ surpression.

4.2.3 SO₂ Suppression

Using the experience from operation of low NOX burners, Steinmueller feeds the additives with the combustion air separately from the coal feed (in contrast to the approach taken by the Rheinisch-Westfälische Elektrizitätswerke (RWE) and the Energy & Environmental Research Corporation).

As shown in Fig. 2 of Appendix 1, the total combustion zone is divided into 2 parts. About 60 % of the necessary combustion air is fed with the pulverized coal into the combustion chamber. The rest of the combustion air, i.e. air excess up to 30 % is fed as staging air from openings in the pipe wall around the burner (Appendix 2). As explained in Sect. 4.2.2 this leads to a reduced combustion temperature in the secondary or burn out zone. Into this low temperature zone the additive is injected individually for each burner.

By this configuration, high temperatures limiting a direct SO₂ suppression are avoided, while the necessary

fluid energy is provided for mixing the additive with the flue gases. This concept also provides sufficiently long residence times (3 to 6 seconds) for calcination of the calcium compounds. Furthermore the calcium compounds with the ash will be suppressed, thus reducing the formation of eutectic compounds with lower ash melting points.

The concept is limited to boilers with dry ash removal, the currently predominant method in German utility boilers.

Resulting from experience with low NOX burners, it is found that no additional excess air is needed compared to conventional type burners.

As additives, the commercially available calcium-hydroxide and calciumcarbonate have been used. While the supplier of the additive was stated to experiment with unspecified additives to the calciumcarbonate to increase the efficiency, Steinmueller has determined that favorable results are obtained by use of standard lime stone, as calcination in the combustion chamber is most effective and the risk of high prices for any special additive shall be avoided.

At this stage of development, Steinmueller did not favour calciumhydroxite over calciumcarbonate but indicated a tendency toward calciumhydroxite.

The range of Ca/S-ratios in their experiments covered values between 1 and 4. Development goal is a Ca/S-ratio of 2 with a SO₂ surpression of 50 %. So far, the experimental results scattered around this value. Preliminary measurements with coal from the Ruhr district (Ruhrkohle, sulfur content around 1 %) and the Saar area (Saarkohle, sulfur content around 1.2%) and high ash contents resulted in a maximal SO₂ removal of 80 %, which was higher than the value found in the experiments with natural gas doped with SO₂. Reasons for this difference are as yet not fully understood (Steinmueller also stressed that in their experimental set up an SO₂ absorption by the walls of the combustion chamber has been observed and that they have met some difficulty with their measurement system).

Ash composition, physical data such as melt down temperature and ash volume have as yet not been analyzed completely. Steinmueller conceded some unsolved questions or even risks in this area, subject of current investigations by Steinmueller.

Dust removal in the electrostatic precipitator (ESP) is facilitated by the presence of SO₂. Therefore there may be a negative effect of the new process on dust removal with an ESP. Conditioning of the flue gas may be necessary. Application of fabric filters (in bag houses) is also feasible.

4.2.4 State and Planning of Development

The new type of low NO_x SM burner has been operated successfully over a two year period on a 70 MW scale in a 700 MW power plant (Weiher III of Saarbergwerke AG). The burner was developed, constructed and operationally tested in the plant for a period of 12 months.

Development work on SO₂ suppression with this burner was stated to have begun approx. 1.5 years ago,

a patent application was then filed in mid 1979, the patent is expected to be granted shortly.

The current experimental work at Ijmuiden employs a 3 MW burner burning 250 kg of coal per hour.

As a next development stage, the SOX burner shall be tested in a utility boiler. Ideally a single burner system is envisaged for this purpose, in order to eliminate hydrodynamic interactions with neighbouring burners. As this will be difficult to realize within Germany, Steinmueller would fundamentally be ready to select (for these tests) a boiler with one or two burners outside Germany. In view of these requirements, most likely a boiler with 6 or 8 burners will have to be used for these tests by mid 1981.

The current work, expected to yield first experimental results in the spring of 1981, is supported with 50 % by the Federal Ministry of the Interior (BMI) through the Environmental Control Agency (Umweltbundesamt, UBA). With this percentage of public support, Steinmueller will retain their technical rights on the process.

Steinmueller expressed fundamental interest for public funding from U.S. sources for subsequent development phases if Steinmueller's technical rights could be retained.

4.3 Applicability to U.S. boilers

Although the boiler concepts predominant in Europe and the U.S. are different (Benson forced circulation boiler versus natural circulation respectively), Steinmueller stated the process to be fundamentally applicable to both systems if the temperature in the burnout zone of the flame can be kept around 1100 degree C. i.e. if dry ash removal is used. . Adaptation to different burner types can be effected with little effort and is most simple with wall- or tangentially fired boilers. Adaptation essentially consists of providing openings for the tertiary airports in the boiler wall as also shown in Appendix 2.

Steinmueller stated that their process is also applicable to oil-fired boilers, where, however an ESP would have to be installed.

5. ECONOMICS

Due to the early stage of development, only gross cost data can presently be available. The following gross figures were stated by Steinmueller in comparison to typical state of the art lime based FGD scrubbers for the German market and bituminous coal*, the main competitors of the new process.

Capital Cost

Compared to FGD scrubbers, capital cost, essentially comprising a modified burner, can be extremely low. At the recent EPA conference (Appendix 1), Steinmueller had published additional capital cost of \$ 3.-/kw for their new low NOX retrofit burner, a value reiterated by Steinmueller at our meeting.

* Estimated figures for 1980 for scrubbers meeting expected SO₂-standards (650 mg SO₂/Nm³): investment cost around DM 150,--/kw, operating cost around DM 0.01/kwh.

As a rough guideline for the capital cost of the desulfurization system, Steinmueller stated a value of 10 % of the investment costs for scrubbers, i.e. approx. DM 15,-- per kw. (\$7.50)

Operating Cost:

As compared to FGD-scrubbers, the main cost factors here concern the price and transport of the additive, as well as transport and deposition cost of the ash and are therefore locally specific.

Typical present costs for the additives calcium-carbonate and calciumhydroxide are DM 25,-- and DM 100,- per metric ton respectively delivered ex factory.

At this stage of the experiments Steinmueller did not quote measured molar Ca/S-ratios to achieve a given SO₂ suppression, however, an upper limit of the molar Ca/S-ratio is seen by Steinmueller, at a value of 4. Below this level, a competitive operation of the process is foreseen as possible. Steinmueller stressed that an analysis of the ash had as yet not been made and related questions of ash deposition would have to be answered before a detailed calculation of operating cost could be published.

In the following, the main strengths and weaknesses or risks of the process in comparison to existing FGD scrubbers are listed:

Process Strengths:

- very low capital cost
- retrofit capability
- simple design, low requirements on personnel, availability of the boiler unchanged by desulfurization system
- applicable to small boiler units
- flexibility with respect to sulfur content and quality of the coal
- flue gas temperature of 150 degrees C., at which 80 % of chlorides and fluorides can be separated.

Process Weaknesses/Risks:

- increased ash volume, ash composition as yet not analyzed
- reduced particulate removal efficiency with ESP. Depression of acid dew point. Flue gas conditioning may be required.

- The potential of erosion and slagging is increased due to eutectic reduction of the ash melt down temperature as well as slagging in the convective section of the boiler.

Current development work by Steinmueller aims at a clarification of the potential weaknesses of the process.

Oct. 1980

APPENDIX I

OPERATING EXPERIENCE AND FIELD DATA OF A 700 MW COAL-FIRED
UTILITY BOILER WITH RETROFIT LOW NO_x STAGED MIXING BURNERS

By:

K. Leikert and S. Michelfelder
L. & C. Steinmueller GmbH
Postbox 1949/1960
D-5270 Gummersbach 1
West Germany

ABSTRACT

Forthcoming new federal regulations on emission control for stationary combustion systems will clearly define tolerable NO_x -emission levels in Germany and thus replace the present "best technical means" approach.

This fact gave reason to the initiation of a R&D program for the development of cost effective low NO_x -combustion equipment for use in pulverized coal fired boilers.

The program which was financially assisted by the Federal Ministry for Research and Development (Bundesministerium für Forschung und Technologie, BMFT) was subdivided into two parts:

As a first step a distributed mixing burner design concept adopted for an envisaged 50 % NO_x -reduction was tested and optimized in a pilot plant test program with a 2.5 MW burner. The burner design concept was based on a conventional circular burner with additional tertiary air nozzles distributed concentrically about the burner mouth. Within this program a 65 % NO_x reduction was achieved with an optimized configuration of the distributed mixing - respectively staged mixing burner (SM-burner) without disadvantageous changes in combustion and emission characteristics.

Following the successful pilot plant tests the combustion equipment of a 700 MW coal fired power station was changed to SM-burners. Both, to ease the retrofit and to safely allow the execution of a measuring program as retrofit burner a modified version of the optimized pilot burner design was used for the boiler. The modification resulted in a limitation of the safely operable tertiary air mass flows and thus to a certain extent reduced the staging capability of the large burner.

In spite of the narrower operational limits the envisaged goal of a 50 % NO_x reduction was met in the boiler demonstration tests. Furthermore a burner load dependent automatic secondary/tertiary air flow control system developed to guarantee a safe burner operation at low NO_x levels over a wide turn down ratio, was operated successfully.

Parametric studies, in flame and flue gas measurements were carried out to identify effects on NO_x -formation and potential problem areas at low NO_x -operation. Similarly to the pilot plant tests the staged mixing - dividing the flame into a fuel rich primary and a secondary burnout zone - proved to be the most effective single parameter on NO_x reduction. In the past 24 months of operation neither short term nor long term performance problems due to low NO_x operation could be detected.

SECTION 1

INTRODUCTION

Both federal government and local regulations on NO_x -emission from power station boilers in Germany force utilities and power station manufacturers to develop techniques which allow the operation of power station boilers in compliance with present and future regulations.

Unlike to flue gas desulphurization it has been shown by various international R&D programs that the most cost effective method to meet present and medium future NO_x legislation lies in the reduction of NO_x -formation by optimizing the combustion process, respectively the combustion equipment.

Numerous researches have clearly indicated that it has to be differentiated between basically two NO_x -formation mechanisms,

- . the 'thermal NO_x ' route, comprising all reactions which in their final result lead to the oxidation of originally molecular nitrogen, and
- . the 'fuel NO_x ' route, describing the oxidation of fuel bound nitrogen.

It is now well established that the thermal NO_x -formation predominantly depends upon the reaction temperature and the prevailing residence time at high temperatures, whereas the fuel NO_x -formation is more dependent on the oxygen concentration in the pyrolysis zone of the flame.

The relative importance of these individual reaction routes on the overall NO_x formation varies with the nitrogen content of the fuel. With natural gas firing due to the absence of fuel bound nitrogen only thermal NO_x can be formed, and thus the emission be minimized by controlling the time temperature history of the combustion products.

At residual fuel oil and pulverized coal firing the fuel NO_x formation mechanism often plays the dominant role. Experiments by Pershing et al (1) have shown that upto 80 % of the overall NO_x emission at coal firing was contributed by the fuel NO_x-formation mechanism.

As coal is or soon will be the only important fossil fuel for power generation in Germany it is evident that controlling NO_x emission from power stations will only be possible when the fuel NO_x formation mechanism can be controlled.

As stated above, this calls for an oxygen concentration control in the pyrolysis zone of the flame, which at the simultaneous requirement of short intense flames can be achieved by a staged respectively distributed mixing burner concept.

Using the Steinmüller circular burner configuration as basis, a novel distributing respectively staged mixing prototype burner (SM-burner) was designed which was subsequently further optimized and demonstrated in a two-phase program upon which is reported in this paper. A pilot test and optimization program with a 2.5 MW test burner was followed up by a largescale demonstration at a ~~700 MW power~~ station which is equipped with ~~24 re-~~
~~trofit SM-burners.~~

Both program phases were carried out in cooperation with and financial assistance of the German Federal Ministry of Research and Development (Bundesministerium für Forschung und Technologie, BMPT).

SECTION 2

THE SM-BURNER CONCEPT

As Fig. 1 shows the SM-burner is derived from the reliable circular swirl burner. The pulverised coal is fed to the burner throat by an annular fuel gun and injected concentrically to the burner axis.

The former secondary air is now split up into two streams, a reduced secondary air flow which is passed as usual through the annular air duct surrounding the fuel gun, and a tertiary air flow to four tertiary air nozzles which are placed concentrically about the burner quarl exit.

At 100 % coal firing the core air butterfly valve is almost closed. It is adjusted in such a way that just sufficient core air is passed through the central duct to avoid recirculation flows induced by the swirling secondary air into the core air duct.

A variable swirl device allows a control of the secondary air swirl intensity.

The tertiary air quantity, respectively the tertiary/secondary air ratio, can be controlled by the butterfly valve in the tertiary air duct.

To control the overall burner stoichiometry, the total air flow to each burner is measured individually by a venturi type flow meter.

Fig. 2 shows a schematic of the anticipated flow and mixing regime of the SM-burner. As a result of the air supply chosen, the flame, which is stabilized within the burner mouth due to the prevailing aerodynamic conditions, is characterized by two distinct zones of different stoichiometry, a fuel-rich primary zone close to the burner exit, followed by an overstoichiometric secondary or burnout zone. The design concept thus enables to fulfil the low fuel NO_x -formation requirement of low oxygen concentration in the fuel pyrolysis zone of the flame and additionally, but to a lesser degree, reduces the thermal NO_x -formation as a consequence of lowering the maximum flame temperatures due to interstage cooling and increase of recirculation matter entrainment.

One of the main problems to be solved was to optimize the burner design and control in such a way to achieve optimum, low NO_x conditions without substantial loss of combustion intensity, turndown potential and burnout performance.

The realization of simultaneous optimum, low NO_x -conditions, high combustion intensity and good burnout performance was achieved by an experimental optimization of

- shape, number and outlet area of staging air nozzles
- cross-sectional area of secondary air duct
- swirl intensity of secondary air flow
- fuel injection angle and velocity, and
- length of burner quarl.

As described in more detail in (2) a burner configuration could be derived from the pilot plant results for the 2.5 MW prototype burner which yielded the anticipated flow pattern (Fig. 3, type II flame) for a wide range of input conditions. At an overall burner stoichiometry of $n_t = 1.25$ a stable type II flame flow pattern was achieved at full load down to a 'staging ratio' of $n_p = 0.55$, 'staging ratio' n_p being defined as the stoichiometry of the primary zone (Fig. 2).

A further decrease of n_p caused a dramatic increase in flame length due to a change in flow pattern (Fig. 3, type I flame).

As long as the type II flow pattern is preserved ($n_p > 0.55$) staged mixing operation results in only moderate changes^P of flame length and combustion intensity. This fact is manifested by the axial decay of CO concentration on Fig. 4. Also plotted on Fig. 4 is the axial concentration of free oxygen with the staging ratio as parameter. The oxygen pattern proves the presence of a fuel-rich primary respectively pyrolysis zone close to the burner at $n_p < 1$.

The necessity to keep the fuel transport air quantity virtually constant independent of burner load in order to maintain the transportation characteristics does at decreased burner loads result in a reduction of the secondary air to primary air momentum ratio as long as the staging ratio n_p is kept constant. This momentum ratio, however, controls the flow pattern. At load reduction this causes the danger of a flame pattern change from type II to type I (Fig. 3).

To overcome this problem, an automatic load-dependent secondary/tertiary air distribution control procedure has been developed for the SM-burner, which was first tested during the demonstration of the 24 retrofit SM-burners at the 700 MW power station.

The load-dependent air flow control procedure is graphically illustrated on Fig. 5. Whereas the total air ($n = 1.25$) is reduced linearly with load, the secondary air flow follows the total air reduction only up to a certain load limit. At a further load decrease the secondary air flow is only degressively reduced which, of course, can be verified only at the expense of the tertiary air flow. As a consequence thereof the staging ratio is increased at reduced load in order to safely maintain the desired combustion characteristics at low load and yet to enable a maximal obtainable NO_x reduction at full load where the prevailing conditions allow safe operation at lower staging ratios.

SECTION 3

DEVELOPMENT DATA AND RETROFIT EXPERIENCE

The single burner pilot plant tests (2) had clearly indicated that at the conditions investigated the by far strongest individual effect on NO_x emission was caused by the staging ratio n_p . Fig. 6 exhibits the NO_x emission as a function of the staging ratio with the burner load as parameter. From this information it is also obvious that with respect to NO_x control the low load burner air flow control illustrated on Fig. 5 is tolerable, as load reductions result in considerably lower NO_x emissions anyhow.

The retrofit action was carried out at a 700 MW opposite wall fired single pass power station boiler with 24 burners. The boiler radiant section was subdivided by an evaporator-integrated division wall to minimize the slagging potential.

To reduce the retrofit costs and to minimize the operational risks it was decided to make use of the existing burners, thus adding only the tertiary air ports, the necessary ducting, flow control devices and instrumentation. Whereas this decision ensured that by only closing the valves of the tertiary air duct the original burner conditions could be restored at any time it limited the full exploitation of the SM-burner design for maximum NO_x reduction, as the optimum secondary air duct design could not be incorporated in the retrofit burner.

Results obtained from the power station after retrofitting the SM-burners are presented in two subsections. The data discussed and presented below refer always to flue gas measurements and simultaneous operation of 24 burners under same conditions, unless otherwise specified.

The demonstration tests as well as the pilot investigations were carried out with German SAAR coal of the following average composition:

Total water:	10	% by weight
Inherent moisture:	1.9	% by weight
Ash:	8.24	% by weight daf
Volatiles:	32.2	% by weight daf
Sulphur:	0.89	% by weight daf
Nitrogen:	1.1	% by weight daf
Net calorific value:	26.42	MJ/kg

Analyses taken over a longer period and illustrated on Fig. 7 show a considerable variation of the nitrogen content with time, which can of course affect NO_x emissions. The data for each individual parameter study have, however, been taken over a comparatively short time (several hours) so that a constant N-content can be assumed during the investigation of individual parameters.

PARAMETRIC EFFECTS ON NO_x EMISSIONS (700 MW BOILER)

Although the staging ratio in the retrofit burners was limited due to the above-mentioned design compromise, it proved to be again the most effective individual parameter. Fig. 8 shows a strong dependency of flue gas emission levels on the staging ratio. The overall excess air level, characterized by the various symbols on Fig. 8, has only a negligible influence.

Furnace respectively burner loading has also a substantial effect on NO_x emission, as is illustrated on Fig. 9. This fact is important as it more than equalizes the effect of the limited staging ratio at low load burner operation due to the automatic air flow control (Fig. 5).

Whereas some authors have reported an effect of combustion air swirl intensity on NO_x formation, this investigation revealed, neither at unstaged nor at staged operation, an influence of secondary air swirl intensity on NO_x emission (Fig. 10, $n_p = 0.9$).

Heap and Pershing (3) measured a pronounced increase in NO_x formation with decreasing particle size distribution in a one-dimensional flow reactor at unstaged condition. A change of the coal fineness during this demonstration test from nominal 35 % > 90 μm to 29 % > 90 μm indicated an opposite trend (Fig. 11). The likely reason for this discrepancy lies in the different flow and mixing regimes. An increase of fineness in the one-dimensional flow reactor results at unstaged conditions in the first place in a better mixing between fuel and oxidant and thus also increases the probability that nitrogen species are oxidized immediately after devolatilization. Under staged conditions with the SM-burner a decrease in particle size distribution also leads to a better mixing resulting in a faster reaction, however with the important difference that at the overall fuel rich equivalence ratio in the primary zone this rather leads to an increase in oxygen deficiency than to an increase in nitrogen species oxidation.

IN-FLAME MEASUREMENTS AND OPERATIONAL EXPERIENCE (700 MW BOILER)

Flame Measurements

Measurements within the radiant chamber of the boiler have been carried out to identify any significant changes due to the staged mixing operation. Visual observations did not show any important changes.

Temperature measurements carried out with a radiation pyrometer (Pyropto) illustrate the relative changes in ignition zone (primary zone) temperature and the overall axial temperature distribution (Fig. 12). It can be seen that the primary zone temperature, respectively radiation intensity, drops when the burner is operated in the distributed mixing mode, whereas the axial temperature pattern exhibits a slight increase. In spite of these changes the heat absorption characteristics of both radiant section and superheater remained, however, unchanged. A further reduction of the slagging tendency at the burner level cross-sections of the boiler, observed when the burners were operated

in the distributed mixing mode, may be attributed to the temperature reduction in the primary zone.

Another important question which could be clarified partially by measurements within the furnace atmosphere is if corrosion processes at the outer tube surfaces would be stimulated or accelerated due to the distributed mixing burner operation. As potential danger an increased CO-content, with its detrimental effect on CO-corrosion mechanisms, was identified. To investigate these potential problems, two measurements have been performed:

- . CO-concentration measurements in the furnace chamber
- . tube wall thickness measurements before the retrofit action and again after 24 months of boiler operation with staged mixing burners.

The 2nd series of tube wall thickness measurements have not yet been carried out, but results should be available at the time this paper is being presented.

Gas concentration measurements in the external recirculation matter, which are illustrated on Fig. 13 however, do not indicate any increase in CO-corrosion danger. In spite of the expected CO concentration increase towards the burner axis, staged mixing operation does not lead to an increase of CO at the furnace wall areas.

Long-Term Flue Gas Data

At no time any change in flue gas CO emissions was observed, the retrofit of SM-burners thus had no detrimental effect on the CO emission characteristics.

Long-term measurements of uncombusted carbonaceous matter in the fly ash did exhibit a moderate but distinct increase (Fig. 14). Before the retrofit of the SM-burners, ash analyses revealed a 2-3 % content of combustible matter in the fly ash. After the retrofit of SM-burners, the carbonaceous matter in the fly ash increased to a maximum of 4-6 %. This tendency seemed to present basic problems in as much as it results in an efficiency loss and, furthermore, leads to potential problems in the use and sale of fly ash to cement works who limit the content of carbonaceous matter in fly ash for their use generally to 5 %.

A crosscheck with fly ash obtained from an unstaged operation, which was possible due to the retrofit burner compromise (reuse of old burner with controllable tertiary air streams), gave however no change in fly ash composition. This indicated that the fly ash problem had to be attributed mainly to another cause which was found in the mill system. The mills had run more than 15 000 hours without any change of wear parts, resulting in an increase in particle size distribution up to 42 % > 90 μm .

After an appropriate adjustment of the classifiers the unburnt matter in fly ash could again be reduced to an average of 3.5 %, as shown for the 2nd half of 1979 in Fig. 14.

Additionally to the problem of unburnt matter in fly ash, it was of interest if and to what extent the collection efficiency (respectively the fly ash properties) of the electrostatic precipitator would be effected by the distributed mixing mode operation of the SM-burners. Neither precipitator efficiency and total solids emission measurements nor electron microscopic evaluations of ash samples revealed any influence of staged mixing. The latter results are to some extent contradictory to preliminary results from Martin (4) who reported that retrofitting low NO_x coal burners to a boiler in the U.S. had resulted in a distinct increase of fine particulate formation.

Finally, long-term NO_x emission data are plotted on Fig. 15, which are representative for today's continuous boiler operation with the adopted automatic combustion air control illustrated on Fig. 5. Whereas the triangles on Fig. 15 are points from a measuring series which has been taken to assess the dependency of NO_x emission on burner load for the adopted air flow control, the circular points represent data which have been collected over a 10-week period in March/April 1979 and two weeks in February 1980. In spite of the considerable scatter of ± 40 ppm, which may be attributable to irregularities in the coal composition, all values were below the 1979 EPA NSPS.

SECTION 4

SUMMARY - CONCLUSIONS

The paper reports on a development and design optimization programme for a distributed mixing burner and on retrofit experience from a 700 MW opposed wall single pass boiler. Notable results can be summarized as follows:

- 1) The staged mixing, respectively distributed mixing principle, was proven to be an effective tool for the reduction of NO_x emission from coal-fired power station boilers. The achieved reduction of more than 50 % is predominantly attributable to the suppression of fuel- NO_x formation.

- 2) The SM-burner concept realizes the NO_x reduction without significant changes in combustion^x intensity and flame shape nor loss in turndown capacity.
- 3) It can be expected from the pilot experiments that a full size SM-burner design based upon the optimized pilot burner configuration - without compromise as accepted for the retrofit burner - will result in a further increase in NO_x reduction efficiency to approximately 70 %.
- 4) The slagging tendency in the radiant section reduced when the SM-burner was operated in the distributed mixing mode. No disadvantageous effects on operational safety and CO corrosion potential were detectable up to now. Tube wall thickness measurements which will be carried out shortly after a 24-month operation cycle shall allow final conclusions on this point.
- 5) Neither a change in fly ash properties and particle size distribution nor an increase in CO emission have been found at distributed mixing operation.
- 6) A slight increase in uncombusted carbonaceous matter in the fly ash has been detected. The absolute values of approximately 3.5 %, however, lie within the tolerable limits. This increase in carbonaceous matter in the fly ash is noted here as a potential disadvantage although a crosscheck with non-staged mixing operation indicated that it has to be rather attributed to a change in coal quality than to the distributed mixing concept.
- 7) Until now the operational experience is limited to one coal and one boiler only. Before a final generalization of the reported results and experience is possible more information is required. The effect of coal type will be investigated by further tests in the 2nd half of 1980 as part of a joint program between EPA, BMFT and Steinmüller.

These tests will be carried out at Energy & Environmental Research Corporation, Santa Anna, in California. Further experience will be gained from two new 600 MW boilers presently under construction in Germany.

- 8) Once the information to be generated from the additional tests and the new boilers is available it can be hoped that with the SM-burner concept a cost effective low NO_x technology is available for both new and via retrofit^x also existing installations.

SECTION 5

REFERENCES

- (1) Pershing, D.W., Brown, J.W., Martin, G.B. and Berkau, E.E.:
Influence of design variables on the production of thermal
and fuel NO from residual oil and coal combustion. Presented
at 66th Annual AIChE Meeting, Philadelphia, Nov. 1973.
- (2) Michelfelder, S., Leikert, K.
Development program and operating experience with pulverised
coal staged combustion burners for steam boilers.
American Flame Research Committee,
Oct., 22-23, 1979, Houston, Texas
- (3) Heap, M.P., Pershing, D., EER- SANTA ANNA
Private communication on experimental data
obtained in bench scale tests
Sept. 1978
- (4) Martin, B., EPA - RTP
Private Communication

263

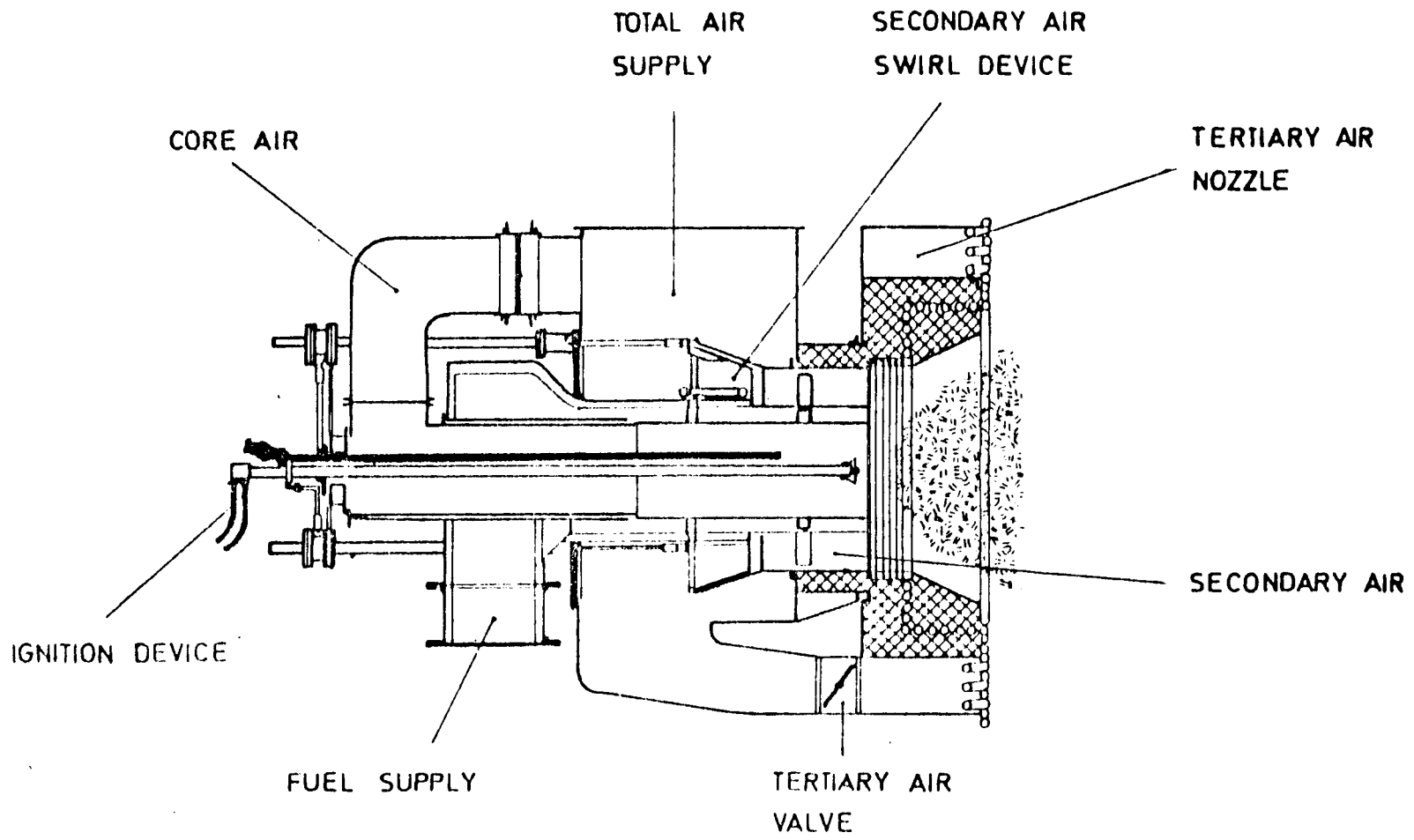


Figure 1. Staged Mixing Burner (SM-Burner).

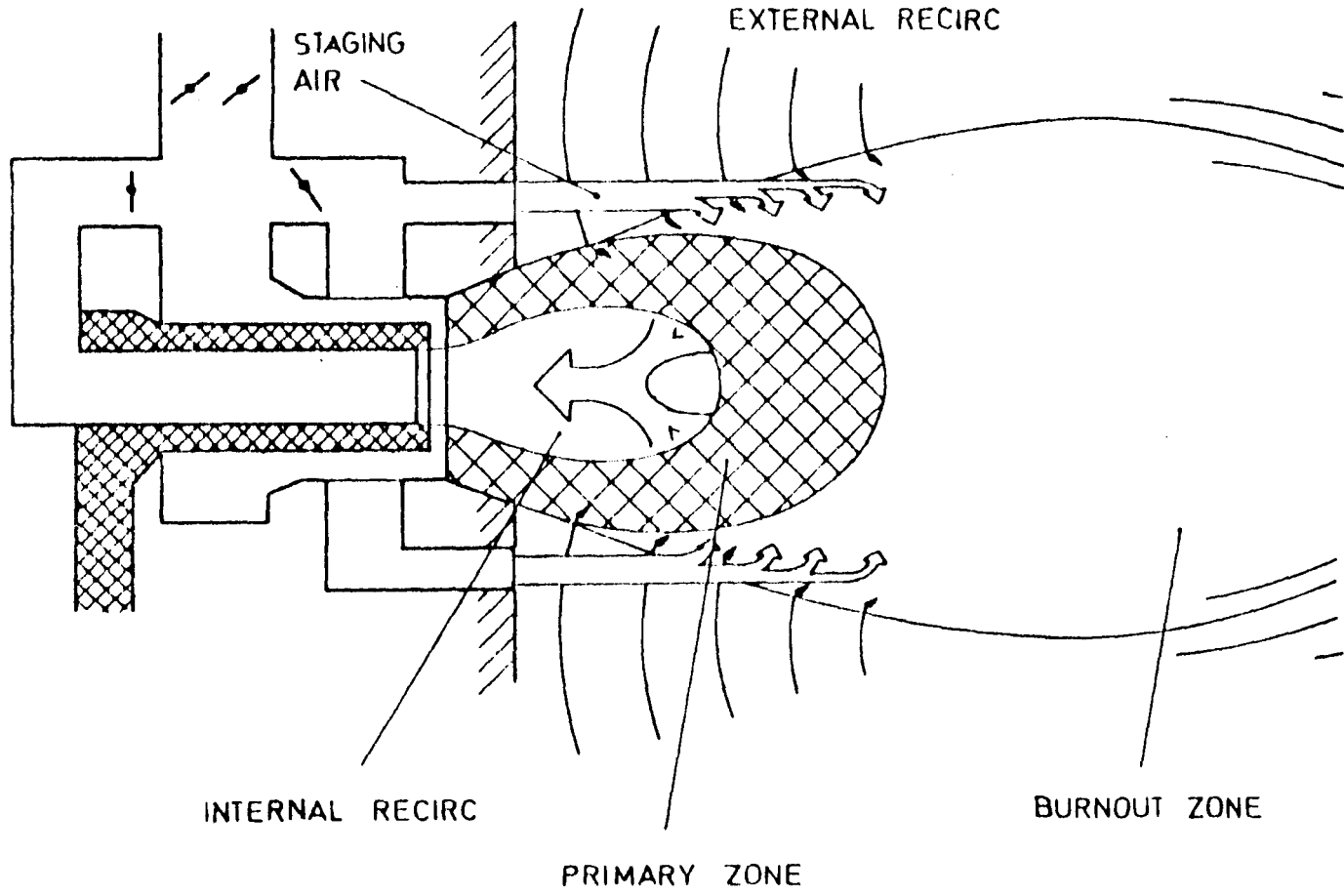


Figure 2. SM-Burner, Schematic of Flow and Mixing Regime.

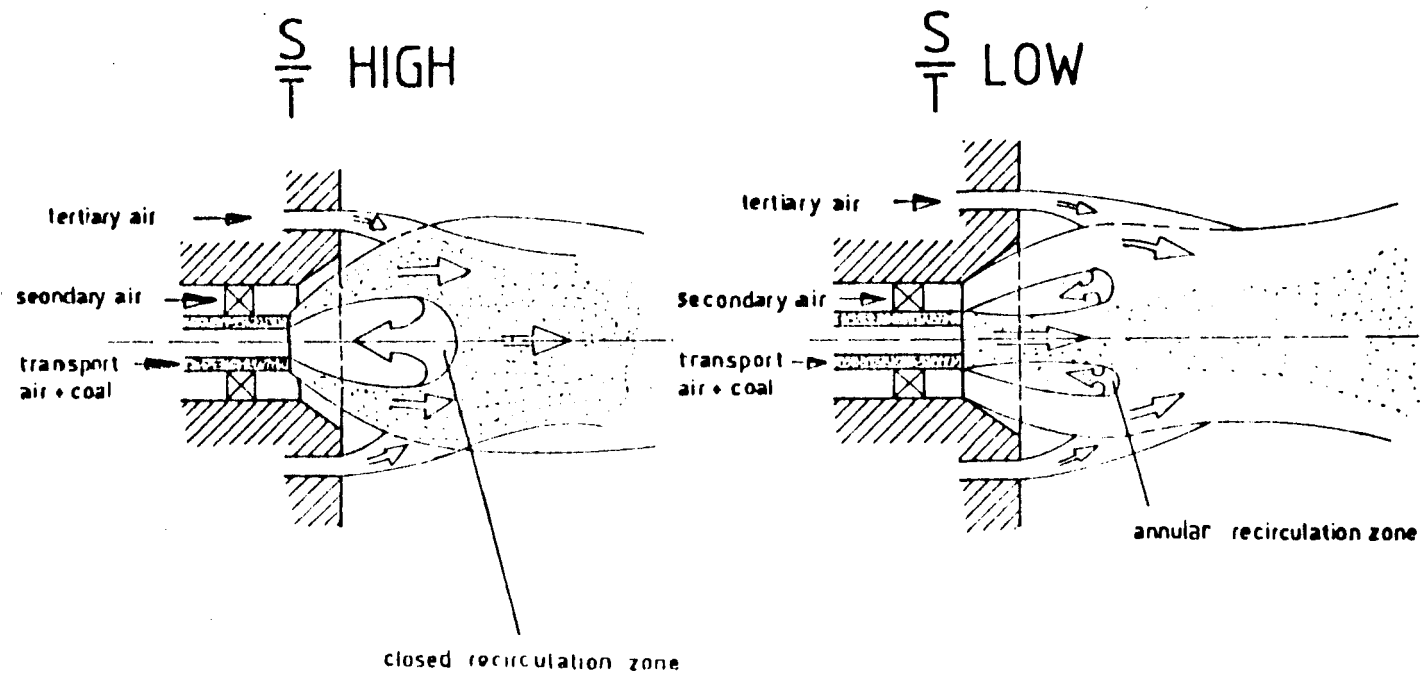


Figure 3. SM-Burner, Flowpattern Depending on Secondary Air/Transport Air (S/T) Ratio.

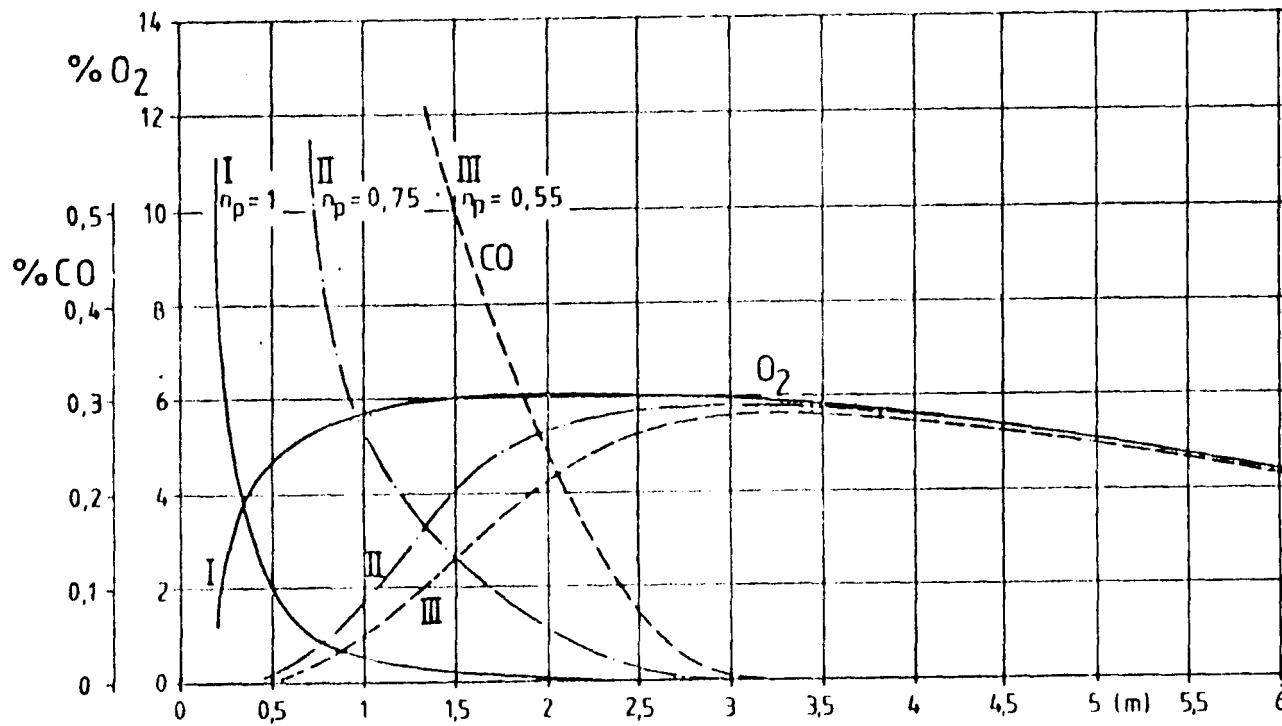


Figure 4. Axial CO and O₂ Concentration Profiles as Function of Primary Zone Stoichiometry (n_p).

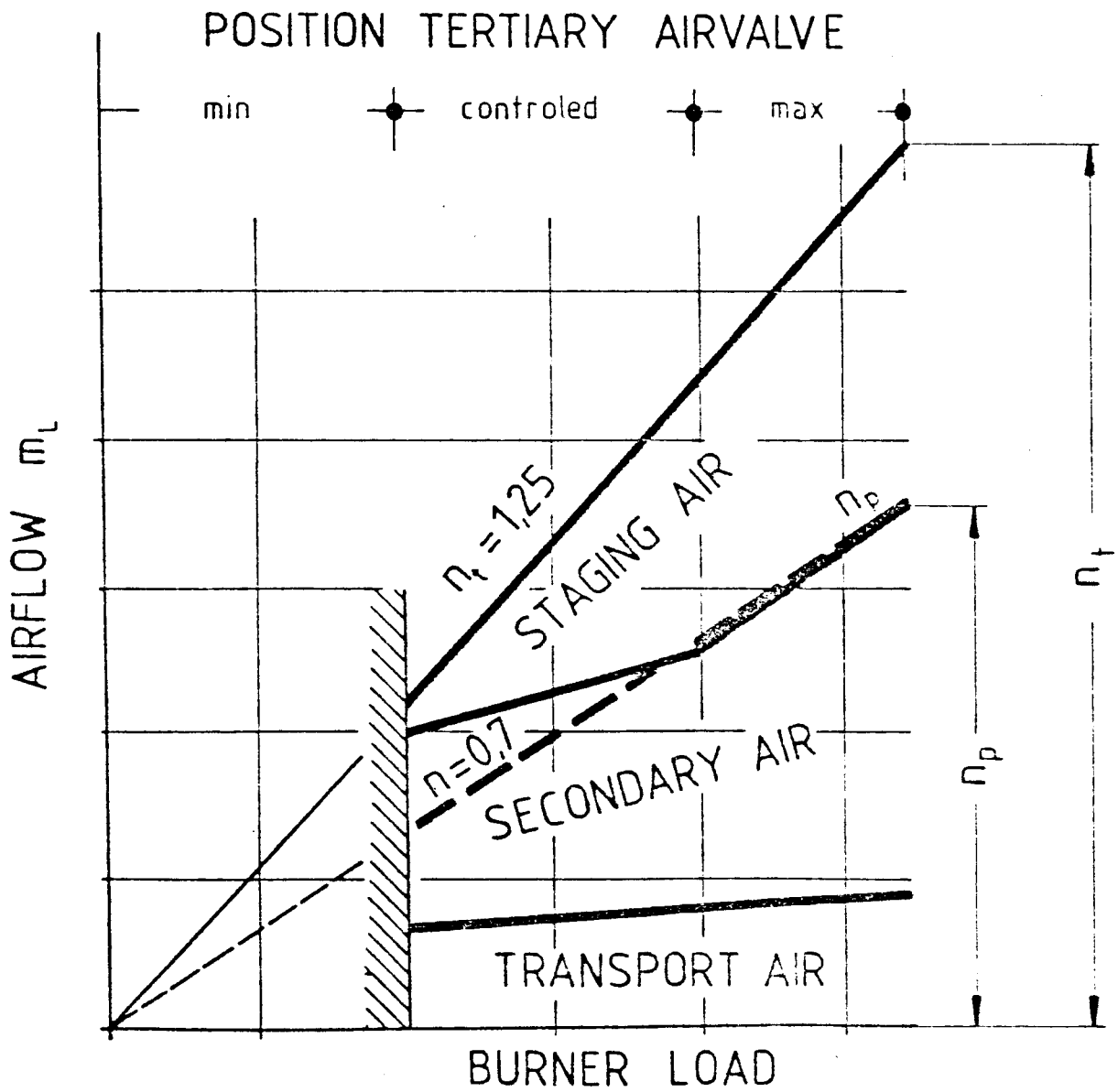
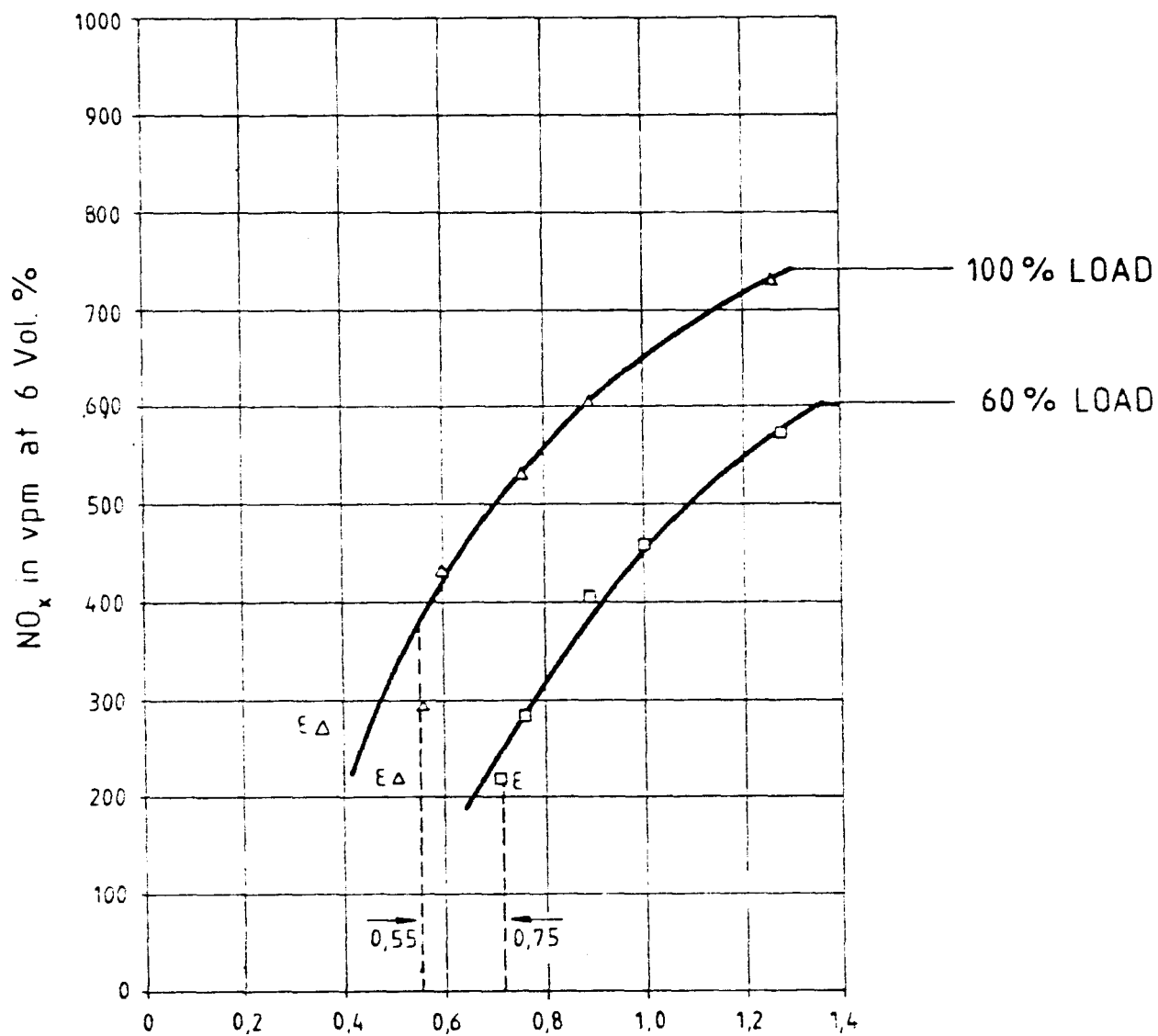


Figure 5. Air Flow Distribution as Function of Burner Load (Control Procedure).



$$n_p = \frac{\text{TRANSPORT} + \text{SECONDARY AIR}}{\text{STOICHIOMETRIC REQUIREMENT}}$$

Figure 6. Optimized Pilot Burner, NO-Emission as Function of Primary Zone Stoichiometry (n_p).

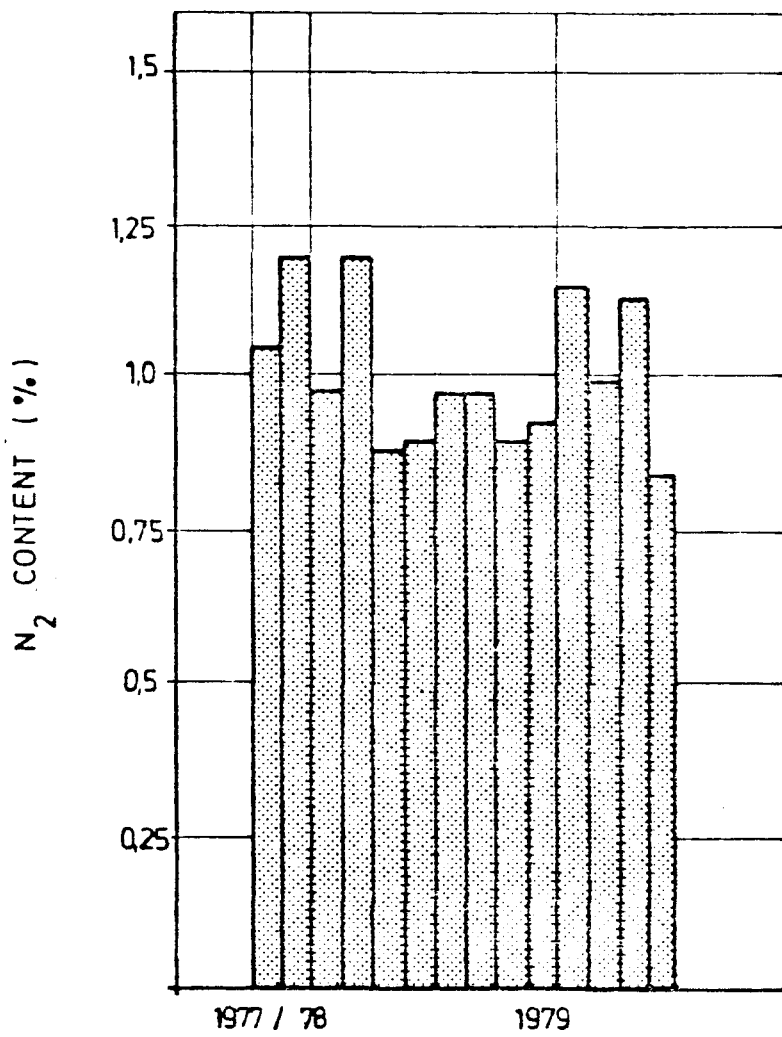
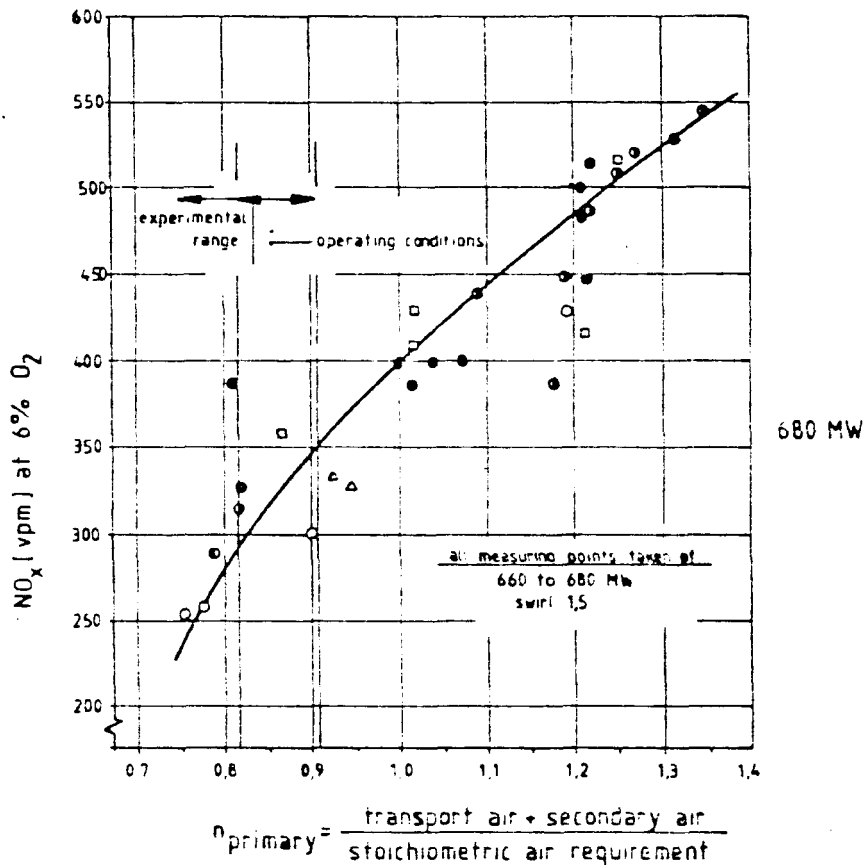


Figure 7. Variation of Coal Nitrogen Content with Time.



O ₂ -content of flue gas (VOL%)	4-4,5	4,5-5	5-5,5	5,5-6	6-7	7-9
symbols	○	●	◐	◑	□	△

Figure 8. Retrofit Burner, NO_x Emission as Function of Primary Zone Stoichiometry (np).

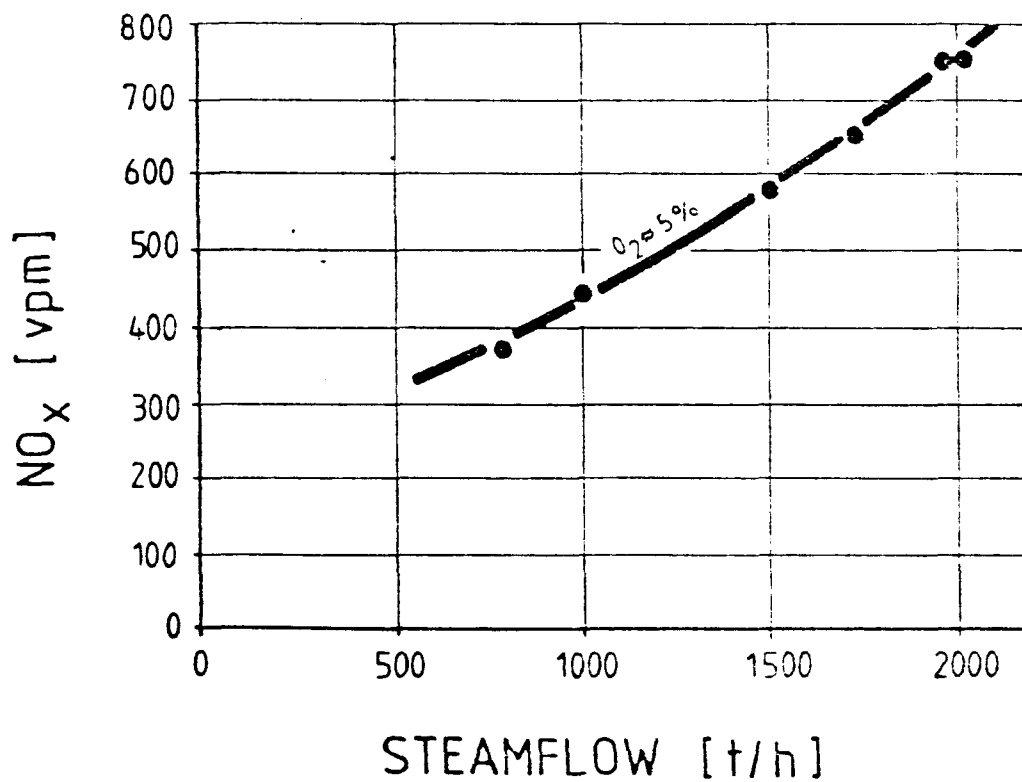


Figure 9. NO_x - Emission as Function of Boiler Load (Unstaged).

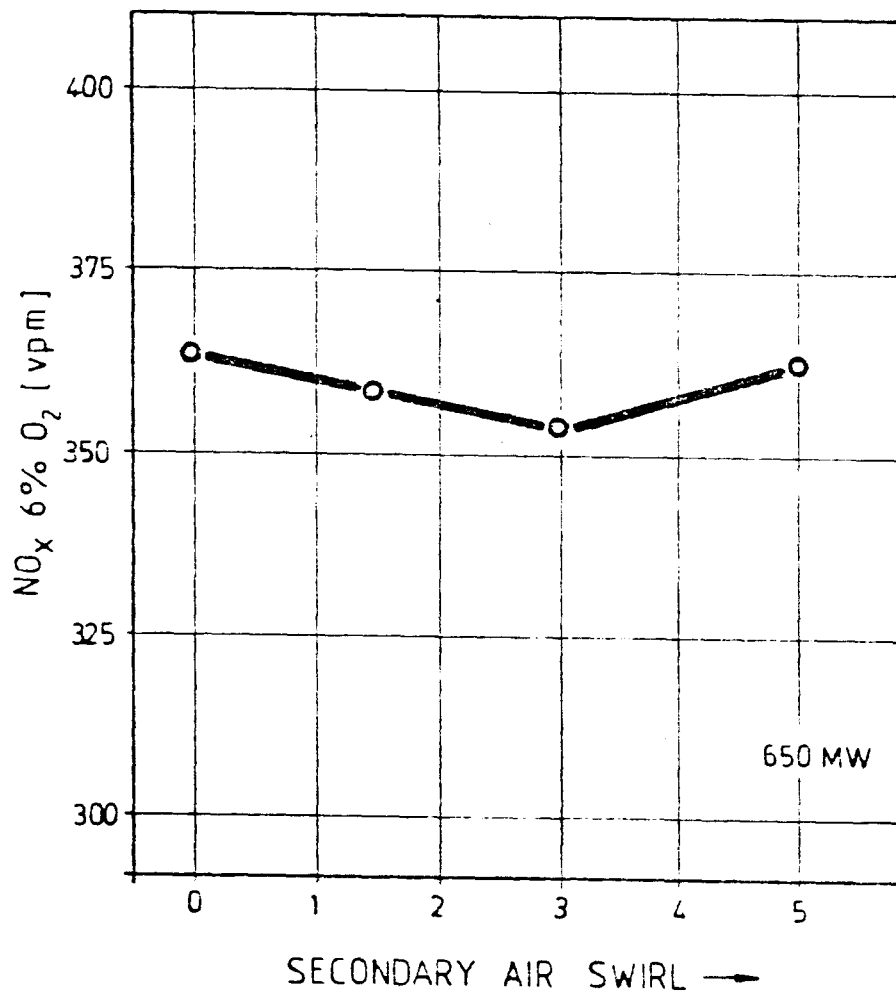


Figure 10. Retrofit Burner, Effect of Swirl on NO_x Emission.

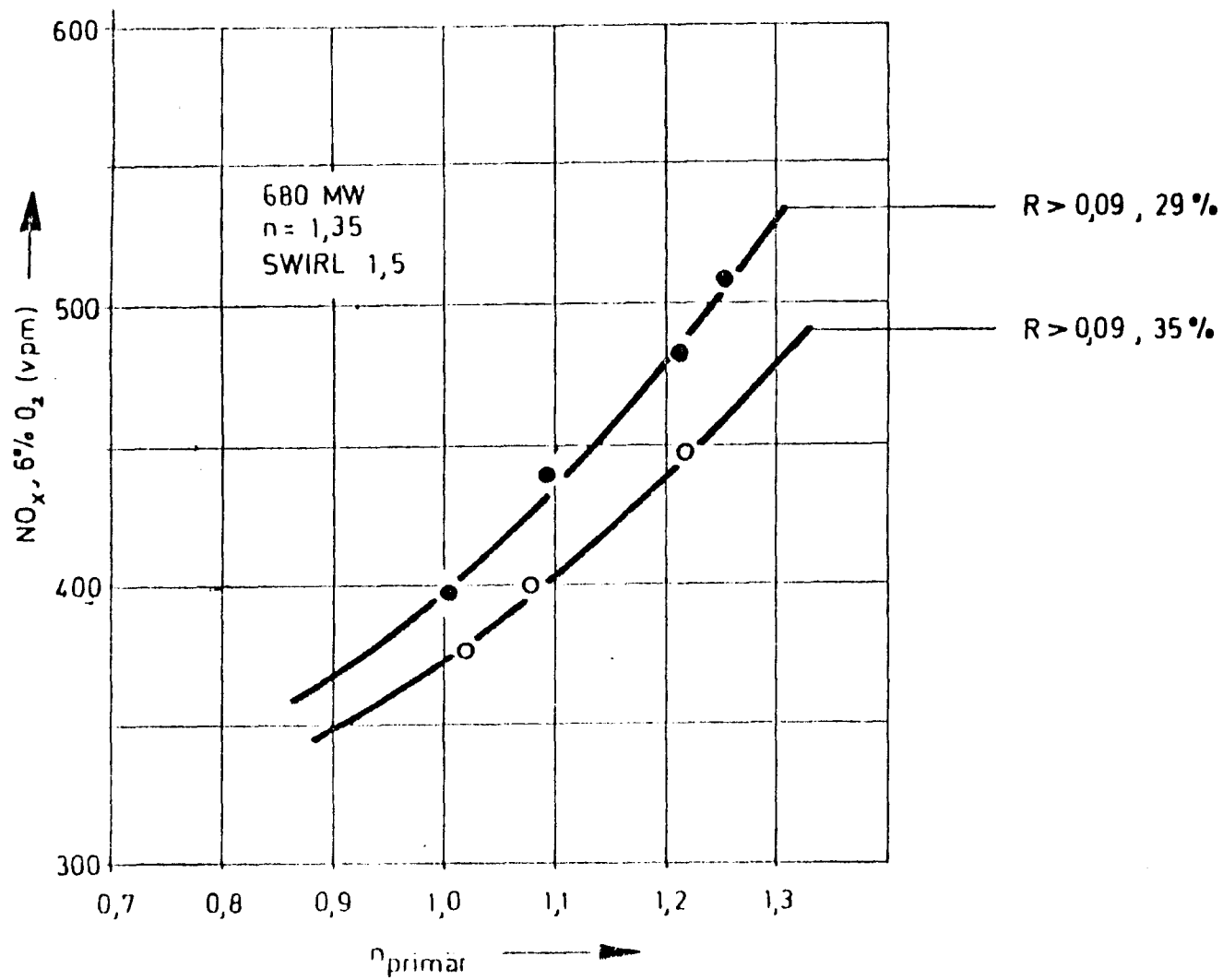


Figure 11. Retrofit Burner, Effect of Coal Fineness on NO_x Emission.

274

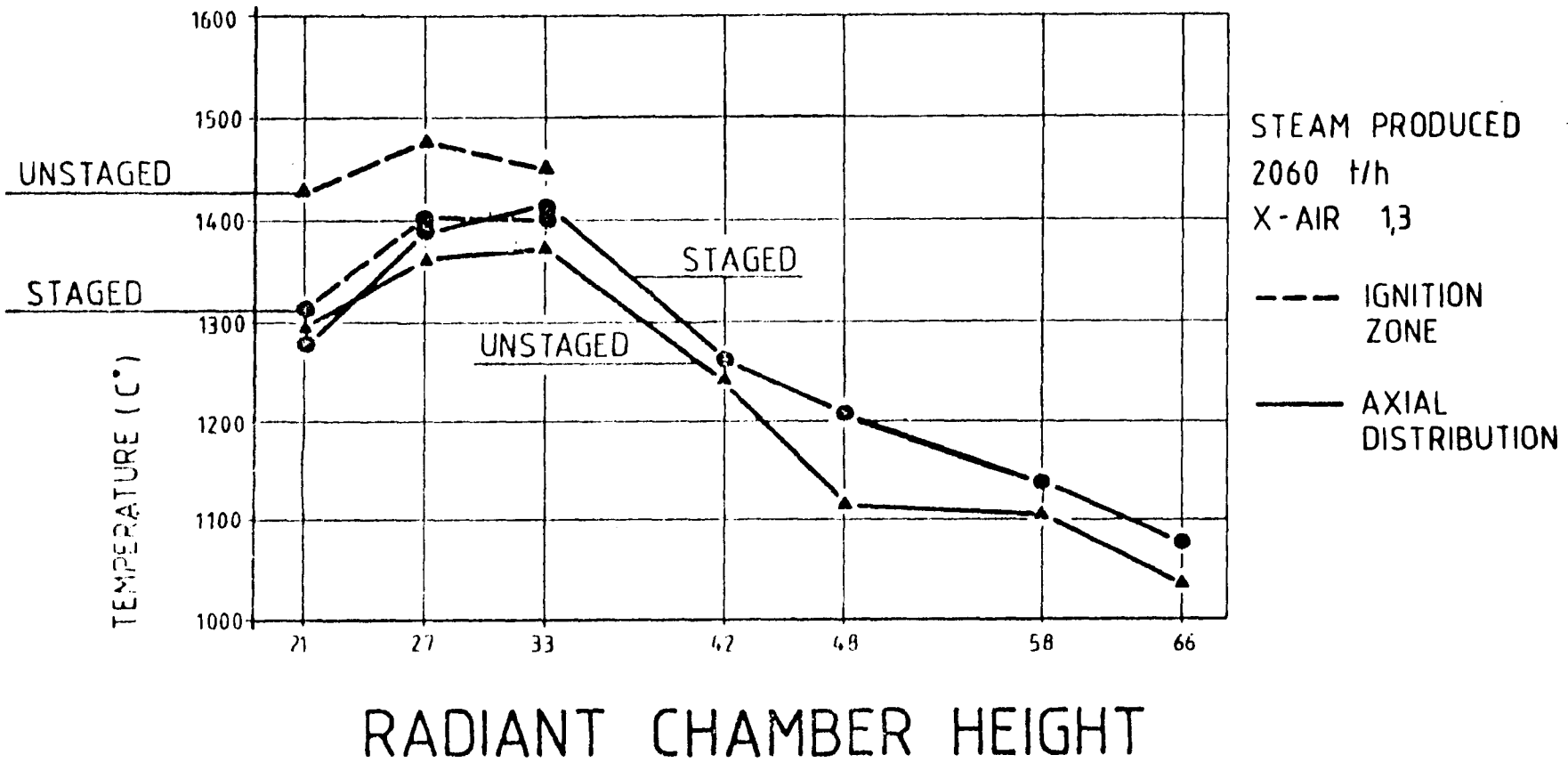


Figure 12. Retrofit Burner, Ignition Zone and Axial Temperature Distribution.

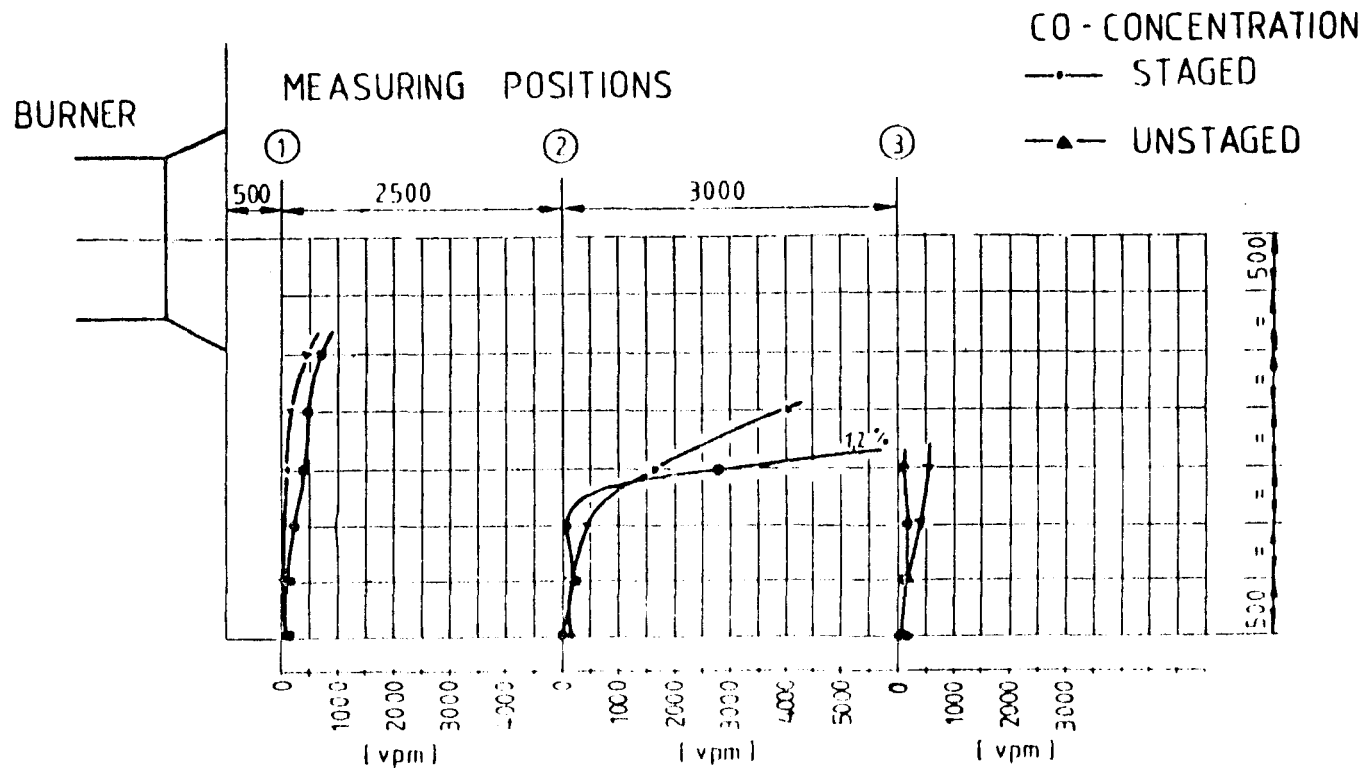


Figure 13. Retrofit Burner, In-Flame CO - Concentration Measurements.

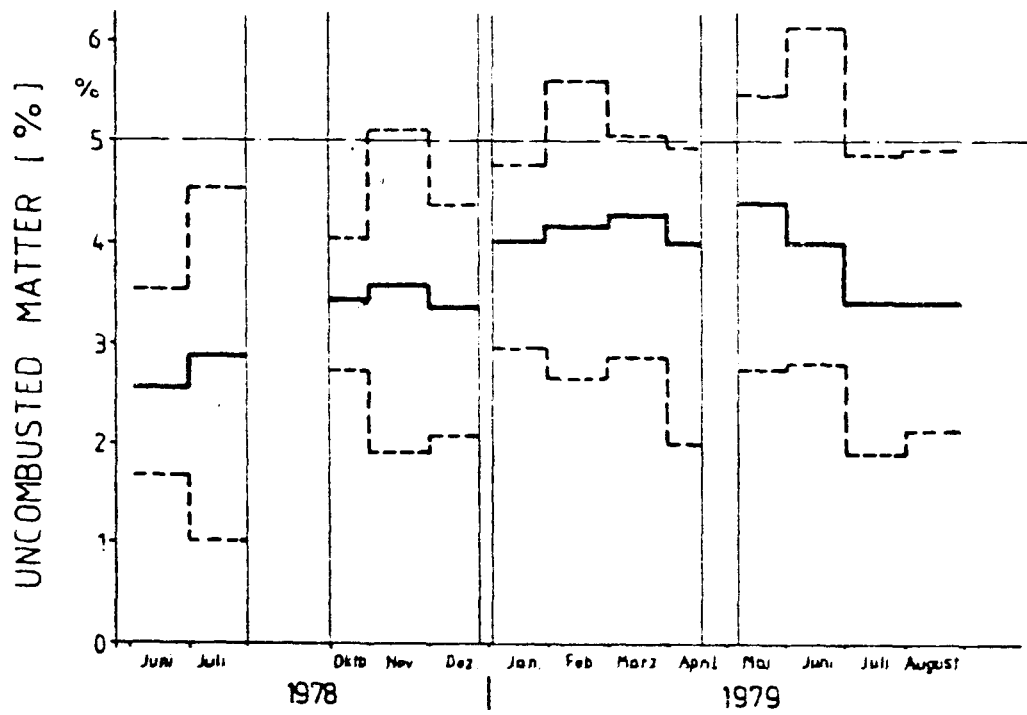
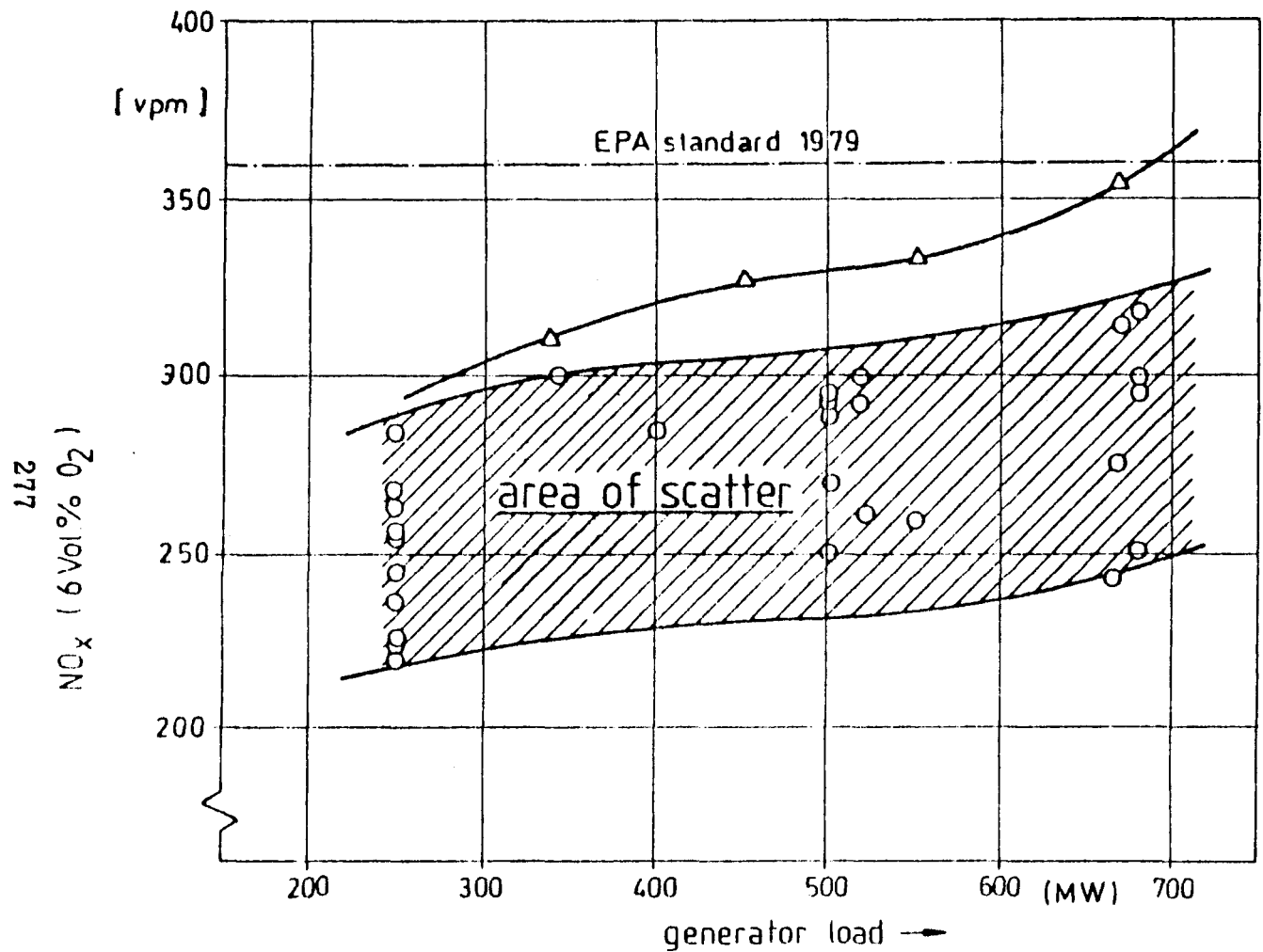


Figure 14. Uncombusted Carbonaceous Matter in Fly Ash, Variation with Time.

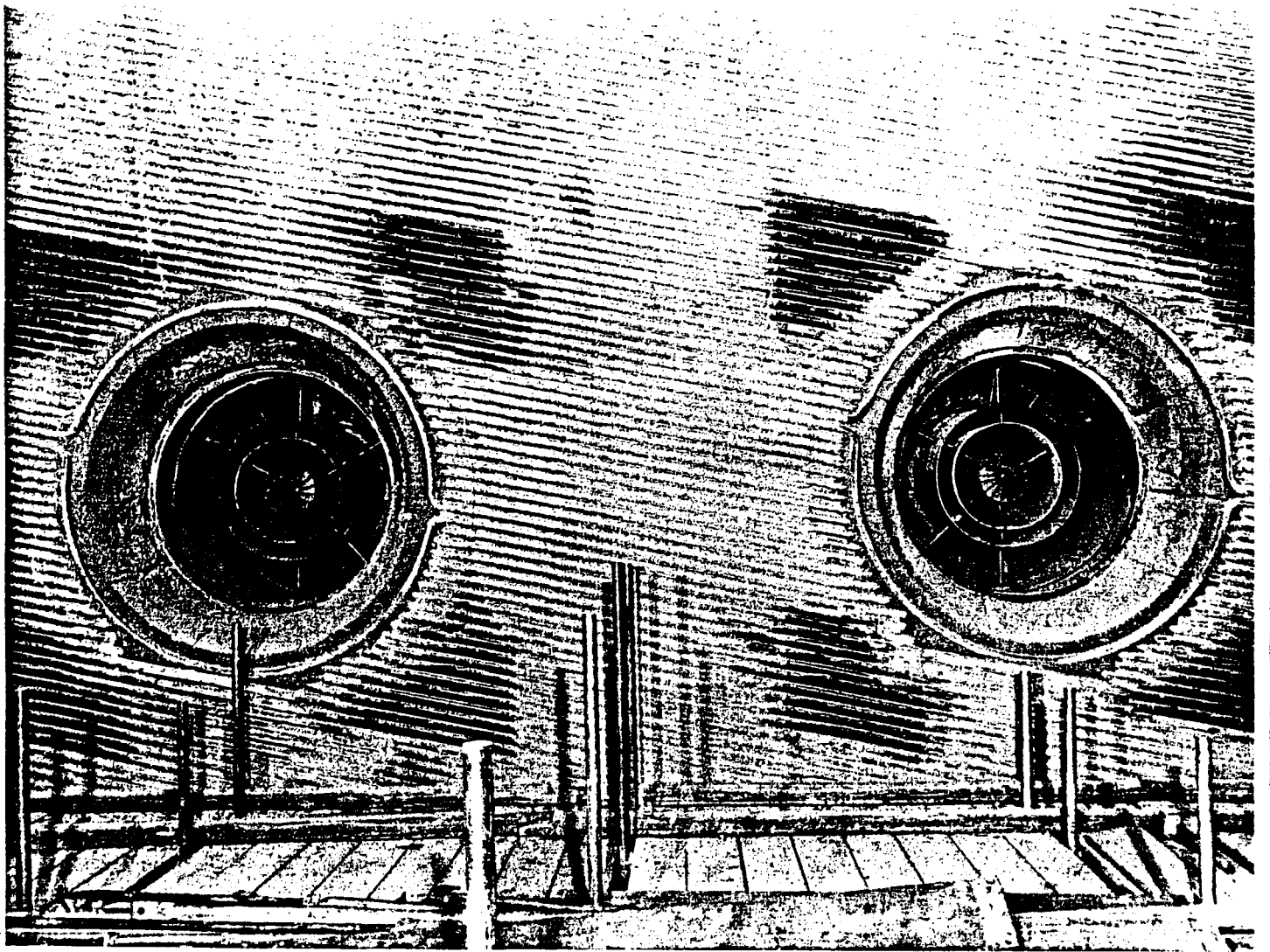


DATA-COLLECTION
 1979 (MARCH /
 APRIL)
 1980 (FEBRUARY)

Figure 15. Retrofit Burner, Long Term Fluegas NO_x Data as Function of Boiler Load.

APPENDIX II

PHOTOGRAPH OF TWO LOW NOX STAGED MIXING
BURNERS, INSTALLED IN A 700 MW COAL-FIRED
UTILITY BOILER





499 SOUTH CAPITOL STREET SW WASHINGTON D C 20024 • TELEPHONE 554-0806 • CABLE: GALAXYINC
TELEX: 248461

VOLUME II

APPENDICES CONTINUED

EVALUATION OF THE STEINMUELLER-DESULFURIZATION
PROCESS FOR COAL-FIRED UTILITY BOILERS

FOR THE
UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY

IN ACCORDANCE WITH CONTRACT #DE-AC03-79SF10538
TASK 012

BY

Robert Ware Straus, Dr. Von Bismarck, Dr. Fischer
and Staff Assistants

Galaxy, Incorporated
Suite 103
499 South Capitol Street, S.W.
Washington, D.C. 20024

January, 1981

APPENDIX III

EXPERIMENTS ON FLUE GAS DESULFURIZATION WITH
HYDRATE OF WHITE LIME AND HYDRATE OF DOLOMITE
FOR OIL AND COAL-FIRED FURNACES

BY, DIPL.-ING. KLAUS GOLDSCHMIDT

(ENGLISH TRANSLATION OF GERMAN ABSTRACT)

Appendix 3:

Experiments on flue gas desulfurization with hydrate of white lime and hydrate of dolomite for oil-fired and pulverized coal-fired furnaces, by Dipl.-Ing. Klaus Goldschmidt, VDI-Zeitschrift, Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr.21, August 1968, VDI-Verlag Duesseldorf.

Translation of German Abstract

The present paper concerns the flue gas desulfurization of oil-fired or pulverized coal-fired boilers with hydrate of white lime or hydrate of dolomite.

Theoretical considerations show that a complete desulfurization can not be achieved at the short residence times of the flue gases and the additives in the boiler. This is confirmed by the experiments.

A desulfurization by mixing the additive to the pulverized coal is practically impossible, since eutectic melting occurs during combustion due to the close contact between coal and additive. This leads to intensive slagging of the boiler. The additive, deteriorated by sintering of its surface, can bind only small portions of SO_2 .

Higher desulfurization efficiencies are achieved if the additive is blown into the boiler in the temperature range of 1000 deg. C. In this case, the flue gases are desulfurized better with hydrate of white lime than with hydrate of dolomite, as hydrate of white lime contains smaller portions of impurities and as pressures of decomposition of the

calcium sulfate at constant temperature are lower than those of magnesium sulfate.

The highest desulfurization efficiencies were found for the injection experiments with oil-fired boilers. It is shown that additional SO_2 is bound by deposits on the secondary heater surfaces. This effect accounts for a major portion of the total sulfur removed. All the same, also with the oil-fired boiler, only 40% of the SO_2 is bound by the stoichiometric amount of additive.

The high desulfurization efficiencies achieved with the experiments at the Volkswagen Plant in Wolfsburg using stoichiometric amounts of additive are not met, as the boiler design crucially affects the flue gas desulfurization.

DK 662.96:628.538:66.074.373.001.5

Versuche zur Entschwefelung von Rauchgasen mit Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat bei Öl- und Kohlenstaub-Feuerung

Von Dipl.-Ing. Klaus Goldschmidt, Stuttgart

Betrachtungen zum thermodynamischen Gleichgewicht und zur Kinetik der heterogenen Gas-Feststoff-Reaktion zeigen, daß mit theoretischen Überlegungen keine exakten Angaben über die Wirksamkeit des sog. Additiv- oder Wickert-Verfahrens gemacht werden können.

Die durch Laborversuche ermittelten günstigsten Additive Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat werden durch Zumischen zur Kohle und durch Einblasen in den Feuer-raum oberhalb der Brennerebene eines kohlenstaub- und ölfefeuerten Kessels mit einer maximalen Dampfleistung

von 54 t/h auf ihre Einsatzmöglichkeit zur Rauchgas-entschwefelung geprüft. Es werden der Aufbau der Versuchsanlage und die Versuchsdurchführung beschrieben sowie die gemessenen Schwefeleinbindungen in Abhängigkeit vom Vielfachen der stöchiometrischen Menge an Additiv und an der Zugabeart dargestellt. Die Einflüsse von Rauchgastemperatur, Asche- und Rauchgasbestandteilen, Kesseleinbauten, der chemischen Zusammensetzung und spezifischen Oberfläche des Additivs sowie die Bindungsformen des Schwefeldioxides an das Additiv werden aufgezeigt und diskutiert.



VDI-VERLAG ^{GM} DÜSSELDORF
VERLAG DES VEREINS DEUTSCHER INGENIEURE ^{BH}

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die erteilten Ratschläge danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Quack; für das wohlwollende Interesse an meiner Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Glaser.

Die Betriebsversuche der vorliegenden Arbeit wurden im Kraftwerk Nord der Badischen Anilin- & Sodafabrik (BASF), Ludwigshafen, durchgeführt.

Deshalb bin ich zu besonderem Dank verpflichtet

den Direktoren der Energieabteilung, Herrn Dr.-Ing. Frank und Herrn Dipl.-Ing. Wilck, für die Finanzierung der Versuche,

dem Leiter des Kraftwerks, Herrn Obering. Dipl.-Ing. Leib, für die Bereitstellung des Versuchskessels und des Bedienungspersonals

dem Personal des Kraftwerkes für die Hilfe bei der Versuchsdurchführung,

sowie den Herren des analytischen Labors, des Staub-Labors und der Materialprüfungsanstalt für die durchgeführten Untersuchungen.

D 93

©

VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf
1968

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen photomechanischen Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie) und das der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	Seite 11
1.1. Allgemeines	11
1.2. Möglichkeiten der Rauchgas- Entschwefelung	12
1.2.1. Waschverfahren	12
1.2.2. Trockene Reinigungsverfahren	16
1.3. Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit	23
2. Grundlagen des Additiv- Verfahrens	26
2.1. Theoretische Grundlagen	26
2.1.1. Thermodynamisches Gleichgewicht	28
2.1.2. Kinetik der heterogenen Gas- Feststoffreaktion	39
2.1.2.1. Heranführen der Gas- Moleküle an die Feststoff- Oberfläche	40
2.1.2.2. Adsorption und Chemisorp- tion der Gasmoleküle an der Oberfläche der Additiv- Teilchen	42
2.1.2.3. Diffusion der Gasmoleküle in den Feststoff	44
2.1.2.4. Einflüsse auf die chem. Reaktionsgeschwindigkeit	46
2.2. Laborversuche von Wickert	48
2.3. Laborversuche der BASF	51
3. Kesselvesuche	56
3.1. Daten des Versuchskessels	58
3.2. Versuchsanordnung	60
3.2.1. Zugabe von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub	60

3.2.2.	Einblasen von weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Kohlenstaubfeuerung	66
3.2.3.	Einblasen von weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle B) bei Kohlenstaubfeuerung	69
3.2.4.	Einblasen von weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Ölfeuerung	70
3.3.	Durchführung der Versuche	74
3.3.1.	Zugabe von weißkalkhydrat zum Kohlenstaub	74
3.3.2.	Einblasen von weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Kohlenstaubfeuerung	78
3.3.3.	Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle B) bei Kohlenstaubfeuerung	80
3.3.4.	Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Ölfeuerung	80
4.	E r g e b n i s s e d e r K e s s e l - V e r s u c h e	83
4.1.	Versuchsauswertung	83
4.1.1.	Zugabe von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub	83
4.1.2.	Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Kohlenstaubfeuerung	87

4.1.3.	Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle B) bei Kohlenstaubfeuerung	89
4.1.4.	Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennerenebene (Stelle A) bei Ölfeuerung	93
4.2.	Diskussion der Versuchsergebnisse	97
4.2.1.	Die erzielten Schwefeleinbindungen in Abhängigkeit von den zugegebenen Additivmengen	97
4.2.2.	Der Verlauf der Entschwefelung während des Versuchs	101
4.2.3.	Einfluß der Rauchgastemperatur, der Asche- und Rauchgas-Bestandteile auf das Additiv	105
4.2.4.	Einfluß der Verweilzeit und der Kesseleinbauten auf die Schwefel-Einbindung	112
4.2.5.	Die Schwefelbilanz aus den Kohle-, Schlacke- und Flugasche-Analysen	117
4.2.6.	Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Additivs auf die Entschwefelung	120
4.2.7.	Körnung und spezifische Oberfläche der Additive	121
4.2.8.	Bindungsformen des Schwefeldioxides an Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat	124
4.2.9.	Der Einfluß der Additivmengen und der Zugabeart auf die Kesselverschmutzung	127
5.	Z u s a m m e n f a s s u n g	128
	Schrifttum	129

Abkürzungsverzeichnis

a	cal/Mol·grd	konstanter Wert der ULICHschen Formel
A		Additiv-Einblasestelle oberhalb der Brennebene des Kessels
B		Additiv-Einblasestelle im Querschnitt des Kessels
c	Gew.%	Kohlenstoffanteil des Brennstoffs
c_p	cal/Mol·grd	spezifische Wärme bei konstantem Druck
C_i		konventionelle chem. Konstante der Komponente i der NERNSTschen Formel
D	cm ² /s	Diffusionskonstante
D_a	m	Außendurchmesser
D_i	m	Innendurchmesser
D_T	m	Teilstromdurchmesser
E_{ads}	kcal/Mol	Adsorptionsenergie
E_{Diff}	kcal/Mol	Diffusionsenergie
E_{Reak}	kcal/Mol	Reaktionsenergie
f_{CaO}	Gew.%	CaO-Anteil des Entschweflers
F_{CaO}	m ²	Oberfläche von Calciumoxid
h	Gew.%	Wasserstoffanteil des Brennstoffes
ΔH	kcal/Mol	molare Bildungswärme (Enthalpie)
H_u	kcal/kg	unterer Heizwert des Brennstoffes
H_u^*	kcal/kg	Normheizwert $\hat{=} 7000$ kcal/kg
k		allgemeine Konstante
k_{oDiff}	cm/s	Verhältniskoeffizient der Diffusion

k_{ads}		Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
k_B		Bildungsgeschwindigkeitskonstante
k_Z		Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante
K_P		Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck
m	g	Masse eines Moleküls
M	kg/Mol	Molmasse (Molekulargewicht)
\dot{M}_D	kg/h	stündlich erzeugte Dampfmenge
\dot{M}_E	kg/h	Massenstrom des Entschweflers
\dot{M}_K	kg/h	stündlich verfeuerte Kohlenmenge
$\dot{M}_{Öl}$	kg/h	stündlich verfeuerte Ölmenge
\dot{M}_{FS}	kg/h	Massenstrom des Flugstaubschwefels
\dot{M}_{KS}	kg/h	Massenstrom des Kohlenschwefels
$\dot{M}_{ÖlS}$	kg/h	Massenstrom des Ölschwefels
\dot{M}_{SS}	kg/h	Massenstrom des Schlackenschwefels
n		Anzahl von Molekülen, allgemein
n_{SO_2}	$1/m^3$	Anzahl der SO_2 -Moleküle je m^3 Rauchgas
N	1/Mol	LOSCHMIDTsche Zahl
N_{min}	Nm^3/kg	Mindeststickstoffanteil aus der Verbrennungsluft
o	Gew. %	Sauerstoffanteil des Brennstoffes
O_{min}	Nm^3/kg	Mindestsauerstoffbedarf bei stöch. Verbrennung
p	atm	Druck, allgemein
Δp	atm	Differenzdruck

p_{CO_2}	Torr	Partialdruck des Kohlendioxides
p_{O_2}	Torr	Partialdruck des Sauerstoffs
p_{SO_2}	Torr	Partialdruck des Schwefeldioxides
p_{ges}	atm	Gesamtdruck des Systems
r_{CO_2}	Vol.%	Volumanteil des Kohlendioxides
r_{O_2}	Vol.%	Volumanteil des Sauerstoffs
r_{SO_2}	Vol.%	Volumanteil des Schwefeldioxides
R		universelle Gaskonstante
s	Gew.%	Schwefelanteil des Brennstoffes
S	cal/Mol·grd	Entropie
ΔS	cal/Mol·grd	Entropiedifferenz einer Reaktion
SO_{2ads}	%	adsorbierter SO_2 -Anteil
SO_{2gem}	g/Nm ³	gemessener SO_2 -Gehalt der Rauchgase
SO_{2gem}^*	g/Nm ³	theor. meßbarer SO_2 -Gehalt
SO_{2max}	g/Nm ³	max. SO_2 -Gehalt der Rauchgase bei stöch. Verbrennung
SO_{2th}	g/Nm ³	theor. SO_2 -Gehalt der Rauchgase
$SO_{2\infty}$		Sättigungswert der Oberfläche für SO_2 -Moleküle
t	s	Zeit, allgemein
t_z	s	Stoßzeit
T	°K	absolute Temperatur
v_H	m/s	Geschwindigkeit des Hauptstromes
v_S	m/s	Geschwindigkeit in der Sonde
\dot{v}_{Ol}	l/h	Volumenstrom des Öls

$V_{L_{\min}}$	Nm^3/kg	Mindestluftbedarf
$V_{Rg_{\min}}$	Nm^3/kg	Mindestrauchgasmenge
$V_{Rg_{tr}}$	Nm^3/kg	trockene Rauchgasmenge
\bar{w}	m/s	mittlere Molekülgeschwindigkeit
x	cm	Eindringtiefe
y_{CaO}		stöchiom. Verhältnis des CaO
y_{CaO}^*		stöchiom. Zugabe an CaO
z_{SO_2}	$1/m^3 \cdot s$	Stoßzahl der SO_2 -Moleküle
ϵ	grad	SUTHERLAND-Konstante
η_S	%	Einbindegrad des Schwefels
η_{SO_2}	%	durch Additiv eingebundener SO_2 - Anteil des Rauchgases
λ		Luftverhältnis bei der Verbrennung
ν_i		Molzahl der Komponente i
$\rho_{\text{Öl}}$	kg/l	Dichte des Öls
G_{SO_2}	cm	gaskinetischer Durchmesser des SO_2 - Moleküls
G_T	cm	Moleküldurchmesser bei der Temp. T
G_{∞}	cm	Moleküldurchmesser bei sehr hohen Temperaturen
τ_D	kg/kg	Verdampfungsziffer

1. E i n f ü h r u n g

1.1. Allgemeines

Die ständig steigende Industrialisierung vergrößert den Kraft- und Wärmebedarf der Wirtschaft jährlich um ein beträchtliches Maß.

Eine Untersuchung der Vereinigung der Großkessel-Besitzer (VGB) [1] zeigt, daß der Brennstoffverbrauch für die Energie-Erzeugung von 1952 bis 1962 bei Steinkohle um 77,8 %, bei Braunkohle um 104 % und bei Heizöl um 3000 % zugenommen hat.

Während nun der Staubauswurf dieser Kraftwerke in den zehn Jahren durch den Einbau weiterer Staubabscheider um 27,6 % gesenkt werden konnte, nahm der Schwefeldioxid-Auswurf dieser Anlagen um 100 % zu.

W i n n a c k e r [2] gibt die Gesamt-Schwefeldioxid-Emission für 1962 im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit 3,92 Mill. Tonnen an. Davon entfallen rd. 95 % auf die Feuerungsanlagen, 3 % auf Erzsinteranlagen und rd. 2 % auf verschiedene Anlagen der chemischen Industrie. Da der Zuwachs des Energiebedarfs der nächsten Jahre noch hauptsächlich durch die Verbrennung von Kohle und Heizöl gedeckt werden muß, wird die Emission schädlicher Abgase in die Atmosphäre ohne Gegenmaßnahmen weiter zunehmen.

Die Emission von Schwefeldioxid als wichtigstem Schadgas für die Vegetation und bei Inversions- und Smog-Wetterlagen auch für den Menschen wird hierbei nicht nur linear mit dem Energie- und Wärmebedarf steigen, sondern durch den Abbau auch schwefelreicherer Brennstofflagerstätten bei steigendem Brennstoffbedarf stärker zunehmen.

So sind die Untersuchungen zur Verhinderung und Herabsetzung von Schwefeldioxid-Emissionen, insbesondere in Industrie-Ballungsgebieten, zur wichtigsten Aufgabe im Rahmen der Reinhaltung der Luft geworden.

1.2. Möglichkeiten der Rauchgas - Entschwefelung

Nach dem heutigen Stand der Versuche zur Entschwefelung fester und flüssiger Brennstoffe, wie sie für industrielle Feuerungen eingesetzt werden, - also Kohle, schwere Heizöle und Bunkeröle - ist ein wirtschaftlich vertretbares Verfahren noch nicht gefunden worden.

Deshalb konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Entwicklung von geeigneten Rauchgas-Reinigungsverfahren. S p e n g l e r [3] gibt in seiner Literaturzusammenstellung etwa 200 Literaturstellen an, die sich mit Untersuchungen zur Entschwefelung von Rauchgasen befassen. Diese Vielzahl von Laboruntersuchungen und Versuchen an Anlagen im halbtechnischen Maßstab und an Großanlagen zeigt, daß bis heute noch kein Verfahren gefunden wurde, daß allen anderen Möglichkeiten zur Schwefeldioxid-Entfernung eindeutig überlegen ist, sowohl im Hinblick auf die erzielbare Schwefeldioxid-Einbindung, als auch betreffs der entstehenden Kosten für die Erstellung und den Betrieb einer solchen Anlage.

Es soll deshalb im folgenden nur ein kurzer Überblick über die Möglichkeiten der Rauchgas-Entschwefelung anhand ausgewählter Beispiele von Versuchsanlagen gegeben werden.

1.2.1. Waschverfahren

Schwefeldioxid wird in Wasser physikalisch gelöst und kann durch Erwärmung in konzentrierter Form wieder ausgetrieben und in Schwefelsäure überführt werden.

Um die umlaufenden Wassermengen niedrig zu halten, muß Washwasser mit der niedrigstmöglichen Temperatur von 20 bis 25 °C verwendet werden, da der Absorptionskoeffizient mit fallender Temperatur zunimmt. J o h s w i c h [4] zeigt an einem Beispiel, daß bei einem SO₂-Gehalt der Rauchgase von 0,1 Vol.%, entsprechend einem Schwefelgehalt des Heizöls von 2 %, zur vollständigen Entschwefelung der Rauchgase 400 t Washwasser je Tonne Heizöl und bei einer Erhitzung des Wassers zur Desorption auf 100 °C

ca. 50 % des erzeugten Dampfes verbraucht werden.

Diesen hohen Wärmebedarf versucht G e r m e r d o n k [5] durch Verkleinern der umlaufenden Wassermenge und einer SO_2 - Absorption und Desorption bei nahezu gleicher Wassertemperatur herabzudrücken. Es zeigt sich jedoch, daß dann ein sehr hoher apparativer Aufwand getrieben werden muß, ([5], Bild 2, Seite 1138), und damit die Investitions- und Betriebskosten auf über 10 % der Gesamtkosten eines Kraftwerkes ansteigen.

Eine Rauchgasentschwefelung durch eine reine Wasserwäsche dürfte deshalb nur für Schwefeldioxid-Konzentrationen über 10 Vol.% wirtschaftlich vertretbar sein.

Da aber in Kraftwerken normalerweise nur SO_2 -Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 Vol.% auftreten, wurden bereits in den dreißiger Jahren Suspensionen von Calciumcarbonat [6] eingesetzt, um die Basizität der Lösung und damit die Absorption von Schwefeldioxid zu erhöhen. Bei diesem Verfahren, das im Kraftwerk Battersea (B.E.A.-Verfahren) und im Fulham-Kraftwerk (Howden-I.C.I.-Prozeß) in England praktisch erprobt wurde, fällt als Reaktionsprodukt Calciumsulfat-Schlamm an, der in großen Becken abgesetzt werden muß und keine Schwefelrückgewinnung ermöglicht.

Deshalb wurden Verfahren entwickelt, bei denen verkäufliche Schwefelverbindungen anfallen. Beim

Johnstone-Singh-Zinkoxid-Verfahren [7]

Bild 1, wird der Schwefeloxid-Gehalt der Rauchgase durch eine wässrige Natrium-Sulfit/Bisulfit-Lösung ausgewaschen, wodurch ein Teil des Sulfits in Bisulfit umgesetzt wird. Nach Zusatz von Calciumoxid, um das durch den O_2 - und SO_3 -Gehalt der Rauchgase teilweise gebildete und bei der SO_2 -Absorption störende Natriumsulfat zu entfernen, werden in einem Klärbecken das Calciumsulfit und die Asche abgeschieden.

In einem Nebenkreislauf wird das Sulfit durch SO_2 -Gas aus dem Röstofen zu Calciumsulfat aufgesättigt, eingedickt

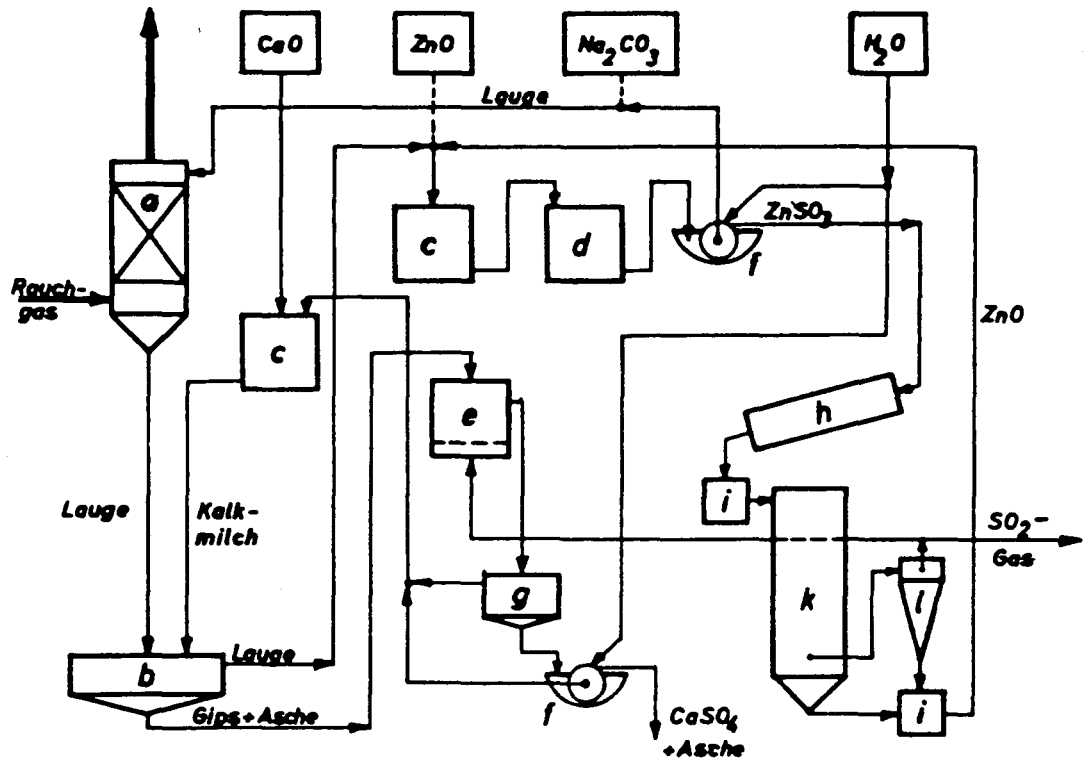
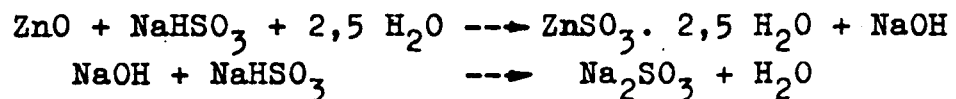


Bild 1. Fließschema des Zinkoxid-Verfahren nach [7]

- | | | | |
|---|---------------|---|-----------|
| a | Waschturm | g | Eindicker |
| b | Klärbecken | h | Trockner |
| c | Mischer | i | Mühle |
| d | Kristalliseur | k | Röstofen |
| e | Sättiger | l | Zyklon |
| f | Filter | | |

und abgefiltert; die Lösung wird dem Klärbecken wieder zugesetzt.

Die gereinigte Lauge wird in einem Mischer mit Zinkoxid versetzt und durch die Reaktion



das gebildete Natriumbisulfit in Natriumsulfit zurückverwandelt. Das unlösliche Zinksulfit wird auskristallisiert und abgefiltert. Der Filterkuchen wird gewaschen, getrocknet und in einem Röstofen in Schwefeldioxid und Zinkoxid aufgespalten. Das SO_2 kann durch Kühlung, Trocknung und Druckerhöhung in flüssiges SO_2 umgewandelt werden, während das Zinkoxid in den Kreislauf zurückgeht.

Die eintretenden Wasserverluste werden als Washwasser

in den Filtern ergänzt; Lösungsverluste werden durch Sodazugabe ausgeglichen, wobei das Na_2CO_3 durch Schwefeldioxid wieder in Natriumsulfit umgewandelt wird.

Verfahrenstechnisch weniger aufwendig ist das

Fulham-Simon-Carves-Verfahren [8, 9]

Durch Zugabe von Ammoniakgas zum Rauchgas entstehen Nebel von Ammoniak-Schwefel-Salzen, die in einem Waschturm durch Wasserberieselung niedergeschlagen werden.

Die wässrige Salzlösung wird im Kreislauf geführt, wobei sie durch die Wasserverdunstung bei der Rauchgaswäsche eindickt.

Die konzentrierte Salzlösung wird abgezogen und gefiltert, um die Aschebestandteile zu entfernen, und in einem Autoklaven werden unter Zusatz von Schwefelsäure die Sulfit-, Bisulfit- und Thiosulfat-Salze in Ammonsulfat und Elementarschwefel umgewandelt.

Die Ammonsulfatlösung wird in weiteren Verfahrensschritten eingedickt und auskristallisiert, so daß als verkaufsfähige Endprodukte Schwefel und Ammonsulfat anfallen.

Ohne auf die Wirtschaftlichkeit der Waschverfahren einzugehen, - zu denen auch das Pauling-Verfahren [10] gerechnet werden muß, bei dem das wasserdampfgesättigte Rauchgas bei Temperaturen von 60 bis 80 °C durch eine körnige Katalysator-Schicht geleitet, das SO_2 vom Katalysator adsorbiert, durch den O_2 -Gehalt der Rauchgase zu SO_3 aufoxidiert und dann mit Wasser ausgewaschen wird - haben sie allgemein den Nachteil, daß durch den innigen Kontakt der Rauchgase mit der Waschflüssigkeit neben einem guten Stoffaustausch auch ein guter Wärmeübergang stattfindet.

Die auf etwa 50 °C abgekühlten und wasserdampfgesättigten Rauchgase kühlen im Schornstein weiter ab, bilden durch Kondensation Wassernebel und berühren durch den fehlenden thermischen Auftrieb schon in der Nähe des Kraftwerks den Boden.

So genügt trotz eines erzielbaren Entschwefelungsgrades von 90 % die Restkonzentration an Schwefeldioxid, um eine wesentlich stärkere Schädigung der Kraftwerks-Umgebung hervorzurufen, als es durch nichtgereinigte, heiße und trockene Rauchgase der Fall wäre, die in der Atmosphäre verdünnt werden.

Deshalb treten heute die Waschverfahren in den Hintergrund, und die Entwicklung konzentriert sich auf

1.2.2. Trockene Reinigungsverfahren

Eine Variante des nassen Fulham-Simon-Carves-Verfahren ist der trockene

Chemico - Prozeß [11, 12]

Dabei wird trockenes Ammoniak-Gas dem Rauchgas am Kesselende beigegeben und die sich bildenden Ammoniak-Schwefel-Salze zusammen mit der Flugasche in einem Elektrofilter abgeschieden.

Die Ammonsalze werden in Wasser gelöst, die Aschebestandteile in Dreh-Vacuum-Filtern abgeschieden, und in einer anschließenden Oxydationsstufe die Ammon-Sulfite in Sulfate umgewandelt. Durch Eindampfen der Lösung und Kristallisation wird Ammonsulfat-Dünger gewonnen.

Der bei diesem Verfahren noch erforderliche Wärmebedarf zur Eindampfung der Lösung kann eingespart werden beim

Kiyoura-T.I.T.-Verfahren [13, 14]

Bild 2. Die Rauchgase müssen zunächst durch ein hochwirksames Filter von Ruß- und Ascheteilchen befreit werden, um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden.

Das Schwefeldioxid des Rauchgases wird dann bei einer Temperatur von 380 bis 450 °C durch einen Vanadium-Pentoxid-Katalysator zu SO₃ aufoxidiert.

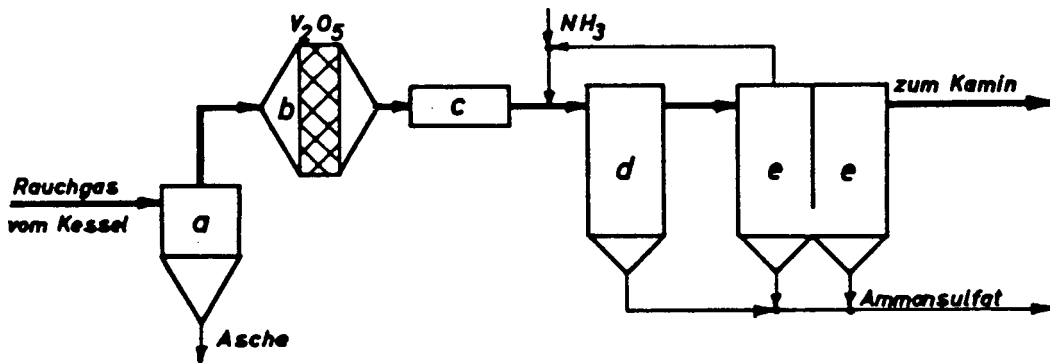


Bild 2. Fließschema des Kiyoura-T.I.T.-Verfahren nach [13]

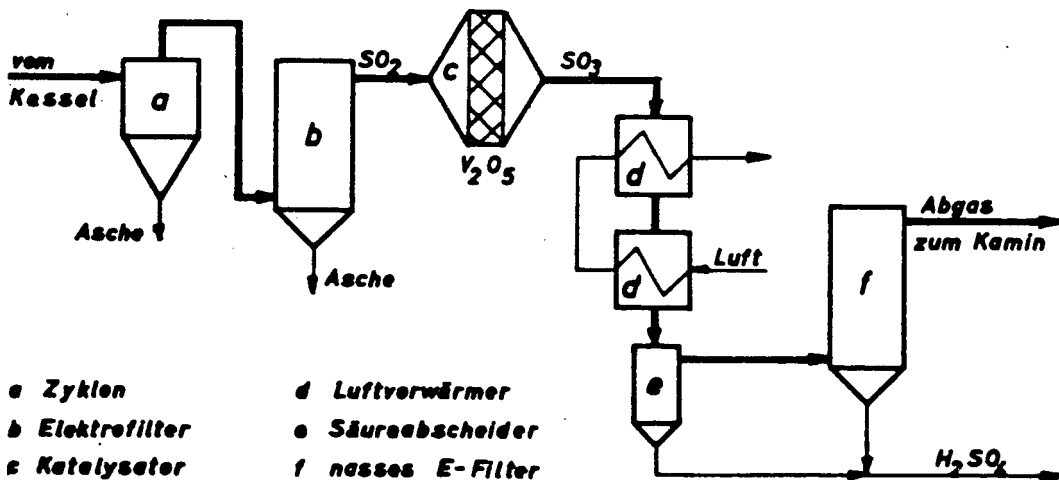
- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| a Staubabscheider | c Heizung |
| b V_2O_5 -Katalysator | d beheizter Abscheider |
| | e Tuch- oder Elektro-Filter |

Dieser Gasmischung wird dann bei einer genau einzuhalten-
tenden Temperatur von 220 bis 260 °C Ammoniak beigegeben,
wodurch nur reines Ammonsulfat anfallen soll.

Die gebildeten Ammonsulfat-Kristalle haben eine Größe von
1 bis 3 μm und bilden Agglomerate von über 100 μm , die
sich in Tuch- oder Elektrofiltern gut abscheiden lassen
und direkt als Düngemittel verwendet werden können. Das

Monsanto-Penelec-Verfahren [14, 15]

dessen Fließschema Bild 3 zeigt, benützt nach Reinigung
der Rauchgase durch ein Elektrofilter ebenfalls V_2O_5 als



- | | |
|-----------------|-------------------|
| a Zyklon | d Luftvorwärmer |
| b Elektrofilter | e Säureabscheider |
| c Katalysator | f nasses E-Filter |

Bild 3. Monsanto-Penelec-Verfahren nach [14, 19]

Katalysator. Durch weitere Abkühlung der Rauchgase wird jedoch der mit dem Wasserdampfgehalt der Gase gebildete Säurenebel als 70 %ige Schwefelsäure in säurefesten Luftvorwärmern ausgeschieden. Restliche Säurenebel sollen in einem nachgeschalteten Elektrofilter abgeschieden werden.

Die Möglichkeit einer Absorption von Schwefeloxiden durch Metalloxide wurde für zahlreiche Verbindungen durch das Bureau of Mines geprüft. B i e n s t o c k, F i e l d und M y e r s [16, 17] fanden in Laborversuchen mit Modellgasen bei Temperaturen von 130 °C und 330 °C als besonders aktive Absorptionsmittel die Oxide des Mangans, Kobalts und Aluminiums. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Regenerierung der Absorptionsmittel, da ein einfaches Erhitzen inaktive Metalloxide liefert.

Da die Versuche des Bureau of Mines auf Verfahren zur Gewinnung elementaren Schwefels oder Schwefelsäure abgestellt sind, (weil bei der Herstellung von Ammon- oder Natrium-Sulfat eine schnelle Marktsättigung zu erwarten ist), wird bei Verwendung von M a n g a n o x i d e n das Auswaschen des gebildeten Mangansulfats mit Natronlauge vorgeschlagen. Die gebildete Natriumsulfatlösung wird vom Manganoxid abgefiltert und läßt sich dann elektrolytisch in verdünnte Schwefelsäure und Natronlauge zerlegen.

Die verdünnte Schwefelsäure wird konzentriert und ergibt das verkaufsfähige Produkt; die Natronlauge geht in den Prozeß zurück.

Der Manganoxid-Filterkuchen wird getrocknet, granuliert und wieder in den Absorptionsturm gegeben.

Dieses Verfahren wird jedoch bis jetzt nicht weiter verfolgt, sondern das bereits in [17] vorgeschlagene

alkalisierte Aluminiumoxid-Verfahren [18, 19]

in einer Versuchsanlage mit Kohlenstaubfeuerung für 7 bis 28 m³ Rauchgas/h weiter untersucht. Eine Versuchsanlage für 1500 m³ Rauchgas/h befindet sich im Bau; das Fließschema dieses Verfahrens zeigt Bild 4.

Das alkalisierte Aluminiumoxid (56 % Al₂O₃, 37 % Na₂O) mit einem Durchmesser von etwa 1,6 mm wird im freien Fall durch den Absorptionsturm bei 330 °C im Gegenstrom zum Rauchgas geschickt.

Das von Schwefeloxiden befreite Rauchgas wird anschließend durch einen Zyklon geleitet, um die mitgerissenen Teilchen abzuscheiden. Ein Teilstrom des Absorbens wird am Fuß des Absorbers wieder eingeblasen, der Rest geht zur Regeneration.

Die Regenerierung des gebildeten Natriumsulfats erfolgt durch reduzierende Gase, wie Generatorgas und Wasserstoff-

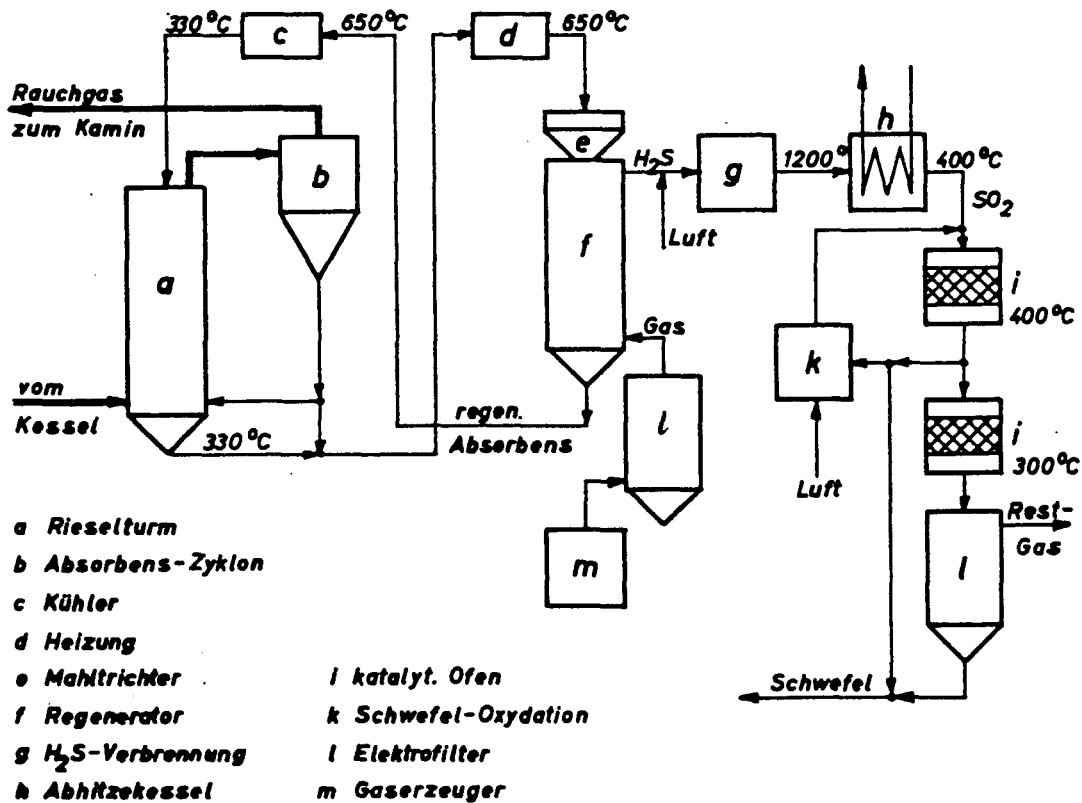


Bild 4. Fließschema des alkalisierten Aluminiumoxid-Verfahrens nach [17, 19]

Gas, bei etwa 650 °C, wodurch ein aktives Absorbens zurückgewonnen wird.

Das entstehende H₂S-COS-Gas wird zu Schwefeldioxid verbrannt und über Bauxit-Katalysatoren geleitet (Clausofen-Prozeß). Als Endprodukt fällt elementarer Schwefel an.

Die Schwefeloxid-Entfernung aus Rauchgasen durch **A d s o r p t i o n** wird besonders in Deutschland weiter verfolgt und ist bekannt als

Reinluft-Verfahren [4, 15]

Die mit einer ersten halbtechnischen Versuchsanlage im Volkswagenwerk Wolfsburg [20] gemachten Erfahrungen ermutigten zum Bau größerer Versuchsanlagen bei der Steinkohlen-Elektrizität AG im Kraftwerk Lünen und bei der Carbosulf GmbH in Köln - Weidenpesch [21] .

Dieses Verfahren, dessen Fließschema Bild 5 zeigt, verwendet bisher Torfkoks, einen bei 600 bis 700 °C durch Schwelung erzeugten Halbkoks, der in einer Wanderschicht durch den Adsorber geführt wird.

Die auf etwa 200 °C abgekühlten Rauchgase werden zunächst im Fußteil des Adsorbers im Gleichstrom zur Adsorbenschicht geführt, dabei sinkt ihr Säuretaupunkt durch SO₃-Adsorption am Torfkoks auf tiefe Werte. Die Rauchgase können dann weiter auf etwa 100 °C abgekühlt und im Gegenstrom durch den oberen Teil des Adsorptionsturmes gedrückt werden. Dabei wird das SO₂ durch den anwesenden Sauerstoff und Wasserdampf zu Schwefeltrioxid oxidiert und adsorbiert.

Das mit Schwefelsäure beladene Adsorptionsmittel wird dann im Desorber mit einem im Kreislauf geführten Spülgas auf etwa 400 °C erhitzt und regeneriert. Das anfallende Gasgemisch wird laufend aus dem Desorber abgezogen. Durch entsprechende Kühlung wird mitgeführter Staub und überschüssiger Wasserdampf entfernt, so daß das konzentrierte SO₂-Gas zu Schwefelsäure oder Flüssig-SO₂ verarbeitet werden kann.

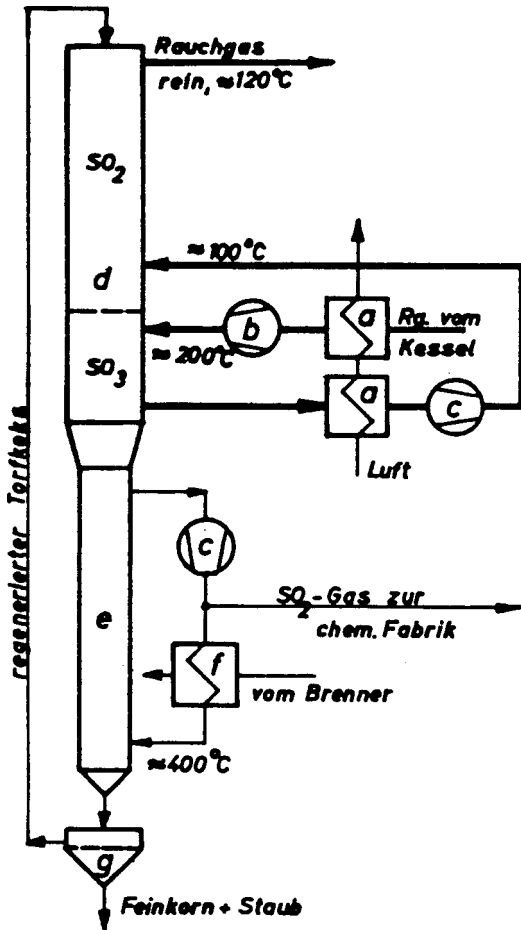


Bild 5. Reinluft -
Verfahren nach [4]

- a Luftvorwärmer
- b Saugzug
- c Gebläse
- d Adsorberteil
- e Desorberteil
- f Gaserhitzer
- g Schwingsieb

Der regenerierte Torfkoks wird aus dem Desorber geschleust, durch Schwingsiebung vom Abrieb befreit und wieder auf den Kopf des Adsorbers aufgegeben.

Der Verbrauch an Adsorbentien durch chemische Umsetzung und Abrieb beansprucht etwa 30 bis 50 % der laufenden Betriebskosten, so daß neben einer guten Adsorptionsfähigkeit auch eine hohe Abriebfestigkeit der Halbkokse gefordert werden muß.

Die Untersuchungen in der Versuchsanlage der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray, haben gezeigt, daß sogenannter Oxikoks, ein Steinkohlen-Schwelprodukt, besonders günstig zu sein scheint [22] .

Additiv-Verfahren

Es ist seit langem bekannt, daß durch Zusatz von Additiven, insbesondere Dolomitstaub und Ammoniak-Gas, bei ölgefeuerten Dampfkesseln die Tieftemperatur-Korrosionen der durch Kondensation aus Schwefeltrioxid und dem Wasserdampfgehalt der Rauchgase gebildeten Schwefelsäure verhindert werden können [23] .

Die Bindung von Schwefeldioxid an basische Oxide der Erdalkalimetalle bei höheren Temperaturen wurde von W i c k e r t [24] in Laborversuchen bei Temperaturen bis 1200 °C untersucht. Die günstigen Ergebnisse führten zu Vorversuchen an einem ölgefeuerten Kessel bei der Mobil Oil AG in Bremen und weiteren Betriebsversuchen an einem ölgefeuerten Dampfkessel im Kraftwerk der Volkswagenwerk AG in Wolfsburg mit Dolomithydrat als Entschwefler [25] .

Bei diesem Verfahren wird der Dolomitstaub (oder andere Additive) durch mehrere Druckluftanlagen in den Feuerraum bei Rauchgastemperaturen von 1000 bis 1200 °C eingeblasen. Beim Durchgang durch die Rauchgaszüge des Kessels reagieren die Schwefeloxide des Rauchgases mit dem Dolomitstaub unter Bildung von Calcium- und Magnesium-Sulfat. Der Staub wird dann in nachgeschalteten Zyklonen oder einem Elektrofilter wieder abgetrennt.

Die Betriebsversuche in Wolfsburg [26] zeigten eine starke Temperaturabhängigkeit der Entschwefelung und ergaben für den günstigsten Temperaturbereich von 1000 °C Schwefeleinbindungen bis zu 75 % bei Zugabe des 1,1-fachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge an CaO·MgO, Bild 6.

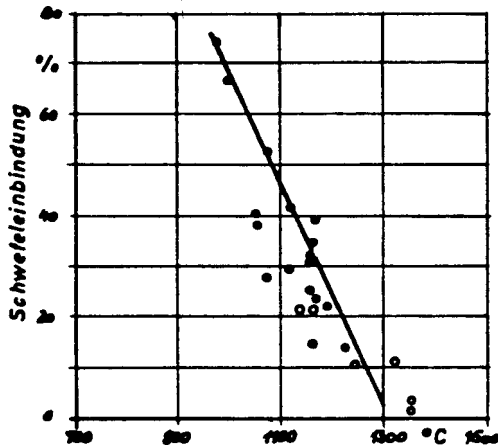


Bild 6. Einfluß der Temperatur auf die Schwefeleinbindung durch Dolomitskalkhydrat bei Zugabe des 1,1-fachen der stöchiom. Menge nach [26] .

1.3. Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit

Die in Abschnitt 1.2. dargelegten Möglichkeiten zur Entschwefelung von Rauchgasen anhand ausgewählter Beispiele verschiedener Verfahren zeigen, daß die Bemühungen in den nächsten Jahren zu brauchbaren Lösungen führen werden.

Die Versuche verschiedener Verfasser, bereits heute die entstehenden Kosten der verschiedenen Verfahren zur Rauchgasentschwefelung zu berechnen, müssen jedoch, wie auch B r o c k e [27] in seiner Stellungnahme zu neueren Entschwefelungsverfahren feststellt, als verfrüht angesehen werden.

Es steht jedoch fest, daß alle Verfahren teuer werden, da sie einen großen apparativen Aufwand für die Rauchgasreinigung und die Schwefelrückgewinnung erfordern. Ein wirtschaftlicher Einsatz wird deshalb nur bei Großkessel-Einheiten möglich sein.

Für die Betreiber vieler kleiner Kesselanlagen werden diese Investitionen kaum tragbar sein. Für die vorhandenen Anlagen wird die Beschaffung der erforderlichen Fläche zur Aufstellung dieser Entschwefelungs-Einrichtungen weitere Schwierigkeiten bereiten.

Hier könnte das in Abschnitt 1.2. zuletzt genannte A d d i t i v -Verfahren eine Möglichkeit bieten, auch an kleineren Kesseleinheiten eine wirtschaftlich tragbare Entschwefelung der Rauchgase durchzuführen.

Wird dieses Verfahren bei ölgefeuerten Kesseln angewandt, (an denen es bisher erprobt wurde), so sind zusätzliche Staubabscheider und Einrichtungen zur Kesselreinigung erforderlich. An kohlegefeuerten Anlagen mit vorhandenen Entstaubungsanlagen und Rußbläsern würden nur Investitionskosten für die Additivbunkerung und die Dosiereinrichtungen anfallen.

Diese Überlegungen gaben den Anlaß, die Wirksamkeit des Additiv-Verfahrens auch an einem Kessel mit Kohlenstaub-Feuerung zu untersuchen.

Voruntersuchungen mit einer Laborapparatur im Ammoniak-Labor der BASF, auf deren Ergebnisse im Abschnitt 2.3. näher eingegangen wird, ergaben die besten Entschwefelungsgrade bei Einsatz von Natriumcarbonat Na_2CO_3 , Dolomitkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ und Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Erste Tastversuche am Versuchskessel zeigten, daß Natriumcarbonat trotz seines hohen Entschwefelungsgrades nicht eingesetzt werden kann. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Natriumverbindung wächst der Überhitzerteil des Kessels durch Anbackungen innerhalb kürzester Zeit zu.

Im Hinblick auf die geringere Wasserlöslichkeit von Calciumsulfat gegenüber Magnesiumsulfat (bzw. Calciumsulfit gegenüber Magnesiumsulfit), Tafel 1, bei Lagerung der Flugaschen auf Halden wurde der Schwerpunkt auf Versuche mit Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Additiv gelegt.

Tafel 1. Löslichkeitswerte der Sulfate und Sulfite des Magnesiums und Calciums in Wasser.

Substanz	in 100 g H ₂ O werden gelöst	bei einer Temp. von
MgSO ₃ · 6 H ₂ O	a) 0,58 g b) 1,25 g	20 °C kalt
MgSO ₄	b) 26,0 g	0 °C
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	a) 34,8 g b) 71,0 g	20 °C 20 °C
CaSO ₃	a) 0,135 g	20 °C
CaSO ₃ · 2 H ₂ O	b) 4,3 · 10 ⁻³ g	18 °C
CaSO ₄	a) 0,288 g b) 0,209 g	20 °C 30 °C
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	a) 0,205 g	20 °C
a) Werte nach Landolt-Börnstein, II. Band, 2. Teil Lösungsgleichgewicht I, 3. b) Werte nach Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co.		

Um jedoch Vergleichswerte zu den Messungen von Wickert und Wahnschaffe im Kraftwerk der Volkswagenwerk AG in Wolfsburg zu erhalten, wurden Parallelversuche mit Dolomitkalkhydrat Ca(OH)₂ · Mg(OH)₂ durchgeführt.

Für die Betriebsversuche galt es, folgende Punkte zu untersuchen:

- a) Ermittlung der günstigsten Zugabeart des Additivs in die Feuerung.
- b) Einfluß der Steigerung der zugegebenen Additivmenge auf den Entschwefelungsgrad.
- c) Einfluß der Additivzugabe auf die Kesselverschmutzung
- d) Schädigung des Additivs durch störende Rauchgasbestandteile und Rauchgastemperatur.
- e) Bindungsformen des Schwefeldioxides am Additiv.

2. Grundlagen des Additiv-Verfahrens

2.1. Theoretische Grundlagen

Wird ein fester oder flüssiger Brennstoff mit Luftüberschuß verbrannt, so entsteht ein Rauchgas mit folgenden gasförmigen Hauptbestandteilen:

Stickstoff N_2
Kohlendioxid CO_2
Sauerstoff O_2
Schwefeldioxid SO_2
und Wasserdampf.

Diesem Gasgemisch wird nun im ersten Kesselzug das Additiv, in dieser Arbeit Weißkalkhydrat $Ca(OH)_2$ oder Dolomitkalkhydrat $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$, durch Druckluftlanzen beigemischt.

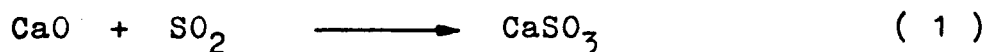
Durch die turbulente Rauchgasströmung wird das pulvrige Additiv über den Querschnitt des Rauchgaszuges verteilt. Dabei bewirken die hohen Rauchgastemperaturen zunächst eine Dehydratisierung des Additivs.

Während des Durchgangs der Gas-Additiv-Mischung durch den Kessel sollen nun die Schwefeloxide am Calciumoxid, bzw. am Magnesiumoxid, chemisch gebunden werden. Da das Schwefeloxid ein Anhydrit ist, bedeutet der Vorgang eine Neutralisation eines sauren Stoffes durch ein basisches Oxid.

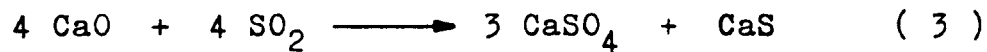
Nach G m e l i n [28] tendieren die Reaktionen zwischen Schwefeldioxid und Calciumoxid in ihrer Gesamtheit im abgeschlossenen System zur Einstellung des univarianten Gleichgewichtes des ternären Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff zwischen den festen Phasen CaO , CaS , $CaSO_4$ und dem Dampfgemisch aus S_2 , SO_2 und O_2 .

Für das offene System der heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen in einem Kessel mit konstantem Gesamtdruck, nämlich Atmosphärendruck, Sauerstoffüberschuß und abnehmenden Rauchgastemperaturen längs des Gasweges zeigen die Laborversuche von Wickert [24,25], daß (bei Vernachlässigung des Schwefeltrioxidanteils im Rauchgas, der höchstens 2% des Schwefeldioxidgehalts der Rauchgase am kalten Kesselende beträgt) folgende Reaktionen des Schwefeldioxides mit dem Calciumoxid zu erwarten sind:

Bei Rauchgastemperaturen bis 400 °C erfolgt die Calciumsulfatbildung über das Sulfit:



Bei höheren Rauchgastemperaturen ist CaSO_3 nicht beständig; die Schwefeldioxidbindung an Calciumoxid verläuft dann mit den Folgereaktionen



Wickert fand ferner, daß bei der Reaktion von Magnesiumoxid mit Schwefeldioxid und Sauerstoff direkt Magnesiumsulfat gebildet wird, wobei als Katalysator Fe_2O_3 vorhanden sein muß, damit die Reaktion



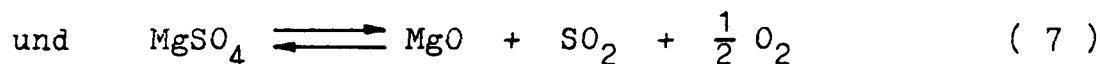
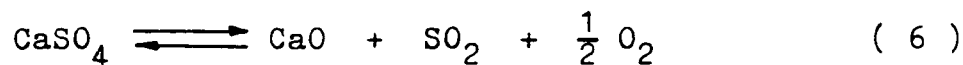
abläuft.

Die Ergebnisse der Laborversuche von Wickert zeigen, daß dieser Katalysator im technischen Produkt Dolomitkalkhydrat in ausreichender Menge vorhanden ist.

2.1.1. Thermodynamisches Gleichgewicht

Einen ersten Aufschluß über die Möglichkeit einer Schwefeldioxidbindung bei den in einem Kessel herrschenden Rauchgastemperaturen gibt die Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts.

Calciumsulfat, bzw. Magnesiumsulfat, können sich bilden, wenn der Partialdruck des Schwefeldioxides in der Gasphase größer als der Zersetzungsdruck des Schwefeldioxides im Sulfat ist. D.h., eine Entschwefelung von Rauchgasen durch CaO oder MgO ist möglich, wenn die Reaktionen



von rechts nach links, also in Richtung der Sulfatbildung, verlaufen.

Für die Reaktionen nach Gleichung (6) und (7) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (8).$$

Nach Ulich - Jost [29] kann zur näherungsweise Berechnung der Gleichgewichte die NERNSTsche Näherungsformel

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H}{4,574 \cdot T} + 1,75 \cdot \lg T \sum \nu_i + \sum \nu_i C_i \quad (9)$$

verwendet werden.

Dabei ist $\sum \nu_i$ die Summe der Anzahl der Mole, die bei der Reaktion verschwinden, vermindert um die Summe der Mole, die gebildet werden; für obige Reaktionen also $\sum \nu_i = 1,5$.

C_i sind sogenannte konventionelle chemische Konstanten, die zur Kompensation der mit der Näherungsformel begangenen Fehler eingesetzt werden; sie betragen für Schwefeldioxid: $C_{SO_2} = 3,3$ und für O_2 : $C_{O_2} = 2,8$.

Damit wird $\sum \nu_i C_i = 1 \cdot 3,3 + 0,5 \cdot 2,8 = 4,7$.

Die molaren Bildungswärmen der Komponenten bei 298 °K, die für die Nernstsche Formel verwendet werden, betragen nach Landolt - Börnstein [30] für

$$SO_2: \Delta H = -70,9 \text{ kcal/Mol}$$

$$CaO: \Delta H = -152,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$CaSO_4: \Delta H = -338,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$MgO: \Delta H = -146,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$MgSO_4: \Delta H = -305,4 \text{ kcal/Mol}$$

Damit ergibt sich für die CaO-SO₂-Reaktion

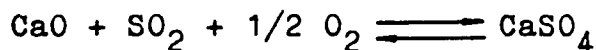
$$\lg K_p = \frac{-115000}{4,574 \cdot T} + 2,625 \cdot \lg T + 4,7 \quad (10),$$

und entsprechend für die MgO-SO₂-Reaktion

$$\lg K_p = \frac{-88400}{4,574 \cdot T} + 2,625 \cdot \lg T + 4,7 \quad (11).$$

Die hiermit berechneten Partialdrücke sind grobe Näherungswerte, da die Nernstsche Formel für Reaktionen ohne Änderung der Molzahl die besten Werte liefert; also für eine Molzahländerung von 1,5 die Unsicherheit stark zunimmt.

Exaktere Näherungswerte werden mit den Ulich'schen Näherungsformeln gefunden. Hierzu müssen jedoch die spezifischen Wärmen c_p der Reaktionskomponenten bekannt sein. Da die Tabellen von Landolt - Börnstein [30] keine Angaben für Magnesiumsulfat enthalten, muß sich die genauere Berechnung auf die Reaktion



beschränken.

Die Entropiewerte für 298 °K und 1 atm betragen für

	SO ₂	1/2 O ₂	CaO	CaSO ₄	ΔS
S cal/grd·Mol	59,23	24,51	9,5	25,6	67,64

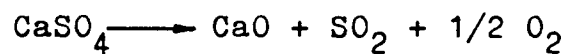
Tafel 2 gibt einen Überblick über die spez. Wärmen der Komponenten.

Die starke Temperaturabhängigkeit der c_p - Werte erfordert die Anwendung der Ulich'schen Formel

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H}{4,574 \cdot T} + \frac{\Delta S}{4,574} + \frac{a}{4,574} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (12),$$

wobei a der konstante Wert von $\sum v_i c_{p_i}$, der Änderung der Wärmekapazität des Systems infolge der Reaktion, für einen bestimmten Temperaturbereich ist.

Tafel 2. c_p -Werte der Reaktionsteilnehmer



T °K	300	600	900	1200
c_p (cal/grd·Mol) von				
SO ₂	9,54	11,68	12,69	13,17
1/2 O ₂	3,51	3,84	4,11	4,26
CaO	10,2	12,6	14,2	14,7
CaSO ₄	23,4	31,3	38,2	44,8
$\sum \nu_i c_{p_i}$	-0,15	-3,18	-7,20	-12,67

Nach der Anweisung von U l i c h [31] ergeben sich die Mittelwerte

$$\overline{\sum \nu_i c_{p_i}}^{300,600} = -1,66, \quad \overline{\sum \nu_i c_{p_i}}^{600,1200} = -7,56$$

$$\text{und } a_{300,600} = \overline{\sum \nu_i c_{p_i}}^{300,600} = -1,66,$$

$$a_{300,1200} = \frac{1}{2} (\overline{\sum \nu_i c_{p_i}}^{300,600} + \overline{\sum \nu_i c_{p_i}}^{600,1200}) = -4,61$$

und damit für die Temperaturbereiche

$$550 \text{ bis } 1100 \text{ °K: } a = a_{300,600} = -1,66$$

$$1100 \text{ bis } 1500 \text{ °K: } a = \frac{1}{2} (a_{300,600} + a_{300,1200}) = -3,13$$

$$1500 \text{ bis } 2600 \text{ °K: } a = a_{300,1200} = -4,61.$$

Für den Gesamtdruck der Reaktion gilt

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2}$$

Mit $p_{\text{SO}_2} = \frac{2}{3} p_{\text{ges}}$ und $p_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} p_{\text{ges}}$ kann Gleichung (8)

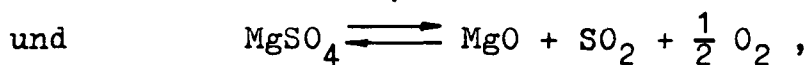
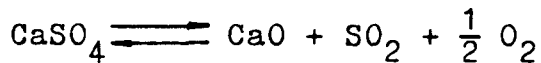
umgeformt werden in

$$K_p = \frac{2 p_{\text{ges}}^{3/2}}{3^{3/2}} = 2 \left(\frac{p_{\text{ges}}}{3} \right)^{3/2} \quad (13).$$

Daraus folgt $p_{\text{ges}} = 3 \left(\frac{K_p}{2} \right)^{2/3}$

und $p_{\text{SO}_2} = \frac{1520}{9} \left(\frac{K_p}{2} \right)^{2/3} \text{ Torr} \quad (14).$

Die mit Hilfe der Gleichungen (10), (11) und (14) berechneten Gleichgewichtsdrücke des Schwefeldioxides für die Systeme



sowie die verbesserten Werte für die CaO-SO₂-Reaktion mit der Ulich'schen Formel

$$\lg K_p = \frac{-115000}{4,574 \cdot T} + \frac{67,64}{4,574} + \frac{a}{4,574} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (15)$$

und Gleichung (14) sind in Bild 7 dargestellt.

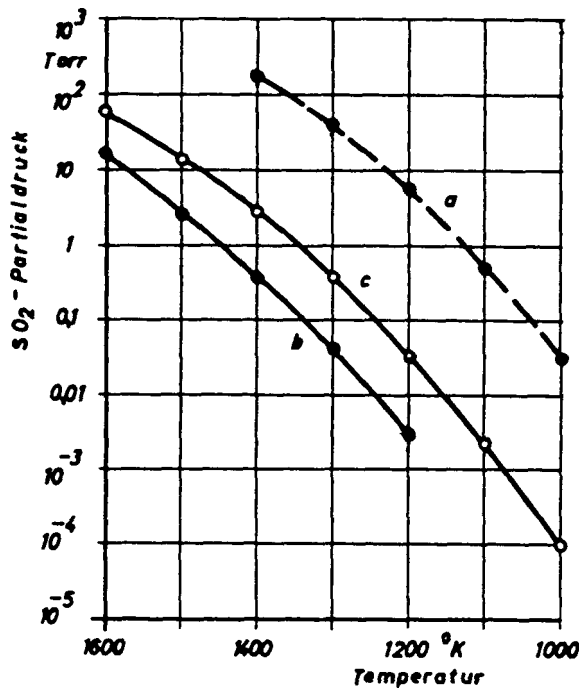
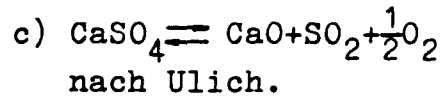
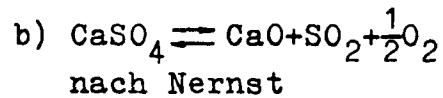
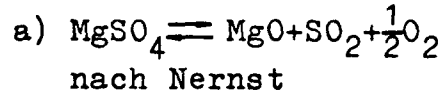
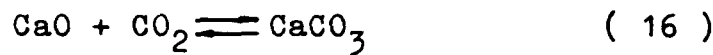


Bild 7. Gleichgewichtsdruck des Schwefeldioxydes der Systeme



Außer der gewünschten Reaktion der Schwefeldioxyde mit dem Additiv wird als störende Nebenreaktion das Kohlendioxid der Rauchgase mit dem Additiv reagieren.

Für die Ulichsche Formel (12) ergeben sich für die Reaktion



die Werte

	CaO	CO ₂	CaCO ₃	CaCO ₃ — CaO + CO ₂
S cal/grd·Mol	9,5	51,09	22,2	ΔS = 38,4
ΔH kcal/Mol	-152,8	-94,03	-289,5	ΔH = 42,7

Mit den $\sum v_i c_{p_i}$ -Werten der Tafel 3 ergeben sich die

a-Werte für den Temperaturbereich

550 bis 1100 °K: $a = -1,48$

1100 bis 1500 °K: $a = -2,29$.

Tafel 3. c_p -Werte der Reaktion $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

T °K	300	450	600	900
c_p (cal/grd·Mol) von				
CO ₂	8,91	10,32	11,32	12,69
CaO	10,2	11,6	12,6	14,2
CaCO ₃	19,8	23,5	26,0	30,0
$\sum v_i c_{p_i}$	-0,69	-1,58	-2,08	-3,11

Die entsprechenden Werte für das System



sind

	MgO	CO ₂	MgCO ₃	MgCO ₃ → MgO + CO ₂
S cal/grd·Mol	6,4	51,09	15,7	ΔS = 41,8
ΔH kcal/Mol	-146,1	-94,03	-267,0	ΔH = 26,9

Aus den $\sum v_i c_{p_i}$ -Werten der Tafel 4 erhält man die a - Werte für den Temperaturbereich

$$450 \text{ bis } 550 \text{ } ^\circ\text{K}: a = -1,1$$

$$550 \text{ bis } 1100 \text{ } ^\circ\text{K}: a = -1,92$$

Die Zersetzungsdrücke des Kohlendioxides für die Reaktionen (16) und (17) verlaufen proportional der Gleichgewichtskonstanten K_p , also

$$p_{\text{CO}_2} = 760 \cdot K_p \text{ Torr} \quad (18),$$

und sind in Bild 8 graphisch dargestellt.

Tafel 4. c_p -Werte der Reaktion $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$

T °K	300	450	600
c_p cal/grd·Mol von			
CO ₂	8,91	10,32	11,32
MgO	8,9	10,4	10,9
MgCO ₃	18,1	22,7	25,7
$\sum \nu_i c_{p_i}$	-0,29	-1,98	-3,48

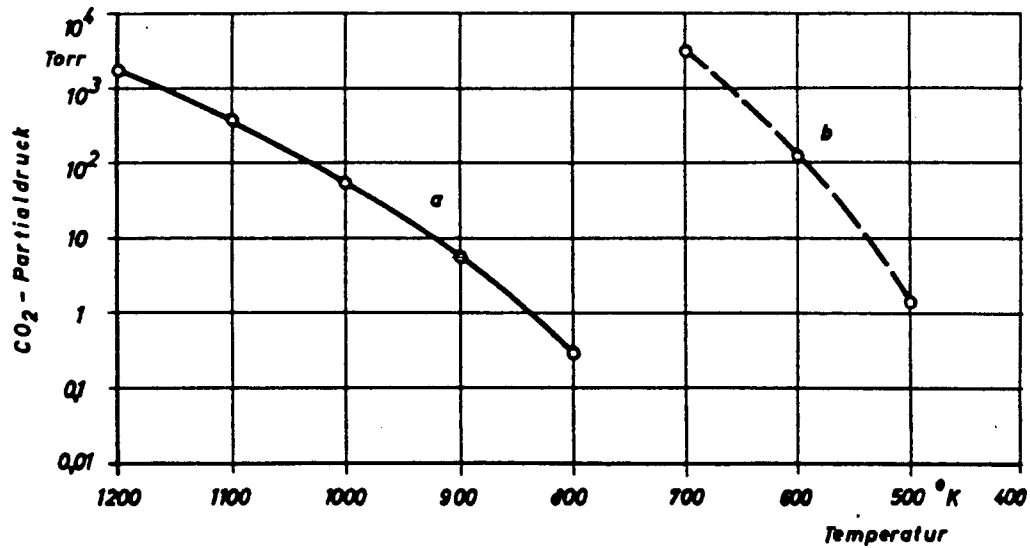


Bild 8. Gleichgewichtsdruck des Kohlendioxides der Systeme a) $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ und b) $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$, berechnet mit der Ulich'schen Formel (12).

Die im Versuchskessel verfeuerte Kohle hat etwa folgende Zusammensetzung:

$$c = 75\%, s = 1,5\%, h = 5,0\% \text{ und } o = 5,0\%.$$

Der Mindestsauerstoffbedarf für die stöchiometrische Verbrennung beträgt

$$O_{\min} = 1,8643 \cdot c + 5,5531 \cdot h + 0,6984 \cdot s - 0,6997 \cdot o \quad (19).$$

Hierzu ist ein Mindestluftvolumen

$$V_{L_{\min}} = 4,7619 \cdot O_{\min} \quad \text{Nm}^3/\text{kg} \quad (20)$$

erforderlich, so daß ein Mindestrauchgasvolumen

$$V_{Rg_{\min}} = 1,8535 \cdot c + 0,6828 \cdot s + N_{\min} \quad \text{Nm}^3/\text{kg} \quad (21)$$

entsteht.

Der Stickstoffanteil aus der Verbrennungsluft beträgt

$$N_{\min} = 0,79 \cdot V_{L_{\min}} \quad \text{Nm}^3/\text{kg} \quad (22).$$

Die Verbrennung in einem Kessel erfolgt mit Luftüberschuß, so daß für das Luftverhältnis

$$\lambda = \frac{\text{zugegebenes Luftvolumen}}{\text{stöchiom. erford. Luftvolumen}}$$

das trockene Rauchgasvolumen

$$V_{Rg_{tr}} = V_{Rg_{\min}} + (\lambda - 1)V_{L_{\min}} \quad \text{Nm}^3/\text{kg} \quad (23)$$

gebildet wird.

Die Volumanteile der interessierenden Gaskomponenten betragen dann:

$$r_{CO_2} = \frac{1,8535 \cdot c}{V_{Rg_{tr}}}, \quad r_{O_2} = \frac{(\lambda - 1)O_{\min}}{V_{Rg_{tr}}}, \quad r_{SO_2} = \frac{0,6828 \cdot s}{V_{Rg_{tr}}}.$$

Für die Partialdrücke gilt:

$$p_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2} P_{\text{ges}}, \quad p_{\text{O}_2} = r_{\text{O}_2} P_{\text{ges}} \quad \text{und} \quad p_{\text{SO}_2} = r_{\text{SO}_2} P_{\text{ges}}.$$

Für ein mittleres Luftverhältnis $\lambda = 1,3$ im ersten Kesselzug ergibt sich das spezifische Rauchgasvolumen

$$V_{\text{Rg}_{\text{tr}}} = 10 \text{ Nm}^3/\text{kg}, \quad \text{mit den Volumanteilen}$$

$$r_{\text{CO}_2} = 13,9 \%; \quad r_{\text{O}_2} = 5,0 \%; \quad \text{und} \quad r_{\text{SO}_2} = 0,1 \%; \quad \text{und damit}$$

für den Gesamtdruck $P_{\text{ges}} = 760$ Torr die Partialdrücke

$$\text{des Kohlendioxides} \quad p_{\text{CO}_2} = 106 \text{ Torr},$$

$$\text{des Sauerstoffs} \quad p_{\text{O}_2} = 38 \text{ Torr},$$

$$\text{des Schwefeldioxides} \quad p_{\text{SO}_2} = 0,8 \text{ Torr}.$$

Vergleicht man die Partialdrücke dieses Beispiels mit den berechneten Gleichgewichtsdrücken, Bild 7 und 8, so ergibt sich folgendes:

Der Verlauf der Reaktionen nach Gleichung (6) und (7) in Richtung der Sulfatbildung wird erreicht, wenn die durch die Gleichgewichtskurve für einen bestimmten Partialdruck des Schwefeldioxides gegebene Gleichgewichtstemperatur unterschritten wird.

Wird CaO als Additiv eingesetzt, so ist für das gewählte Beispiel eine Entschwefelung der Rauchgase unterhalb 1150°C zu erwarten.

Die störende Nebenreaktion des Kohlendioxides mit CaO, Gleichung (16), ist bei Temperaturen unterhalb 760°C möglich.

Bei Verwendung von MgO als Additiv liegt das Gleichgewicht der Reaktion mit SO₂ bei niederen Temperaturen. Eine wesentliche Entschwefelung der Rauchgase wird also erst bei Temperaturen unterhalb 840 °C eintreten. Dafür ist mit einer Reaktion des CO₂ mit MgO innerhalb des Kessels nicht zu rechnen, da der Zersetzungsdruck des MgCO₃ auch bei 300 °C noch größer als der Partialdruck des Kohlendioxides im Rauchgas ist. Vielmehr wird das im Additiv vorhandene Magnesiumcarbonat zersetzt.

Die Betrachtung der Reaktionsgleichgewichte zeigt, daß eine Entschwefelung der Rauchgase durch Zugabe von Additiv in den ersten Kesselzug möglich ist und bis zum Kesselende vollständig sein müßte, wenn Gleichgewichtszustände erreicht werden.

Nun wird jedoch der Temperaturbereich von 1200 bis 1400 °C im Feuerraum bis etwa 150 °C hinter dem Luftvorwärmer je nach Kesselart und Größe von den Rauchgasen in 3 bis 6 s durchströmt. Dies bedeutet einen mittleren Temperaturgradienten von 200 grd/s, so daß die Einstellung von Reaktionsgleichgewichten nicht zu erwarten ist.

Die gute Übereinstimmung berechneter Gleichgewichte mit gemessenen Werten wird durch die Versuche von Zawadzki [32,33,34], Briner [35,36], Cremer [37] und Schenk [38] sowohl für die Sulfat- als auch für die Carbonatbildung und -Zersetzung bestätigt.

Diese Versuche zeigen jedoch gleichzeitig, daß zur Einstellung wahrer Gleichgewichte Zeiträume von Stunden erforderlich sein können. So werden "Scheingleichgewichte" als Folge langsam verlaufender Elementarprozesse, der Bildung von Oberflächenverbindungen und Umwandlungen von Zwischenverbindungen gemessen, Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von der Vorbehandlung und Zusammen-

setzung des Feststoffes, der Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit beobachtet und Reaktionshemmungen durch Bildung von Reaktionsproduktschichten gefunden.

Da bei der Entschwefelung von Rauchgasen eines Kessels die Zeitabhängigkeit der Reaktionen interessiert, die chemische Thermodynamik aber nur Aussagen über Gleichgewichtszustände liefert, ist eine zusätzliche reaktionskinetische Betrachtung erforderlich.

2.1.2. Kinetik der heterogenen Gas-Feststoffreaktion

Der Gesamtvorgang der Gas-Feststoffreaktion läßt sich in folgende Abschnitte gliedern:

- a) Heranführen der SO_2 - und O_2 - Moleküle an die Feststoffoberfläche.
- b) Adsorption und Chemisorption der Gasmoleküle an der Oberfläche der Additivteilchen.
- c) Diffusion der Gasmoleküle in den Feststoff und chemische Umsetzung.

Die Höhe der erreichbaren Schwefeleinbindung durch das Additiv wird dabei durch den mit der geringsten Geschwindigkeit ablaufenden Teilprozeß bestimmt.

2.1.2.1. Heranführen der Gasmoleküle an die Feststoff-Oberfläche

Ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle an die Oberfläche der Additivteilchen ist die Stoßzahl.

Da der Durchmesser der Feststoffteilchen \gg als der Durchmesser der Gasmoleküle ist, kann der Vorgang als Stoß der Gasmoleküle gegen eine feste Wand aufgefaßt werden.

Nach C r e m e r - P a h l [39] gilt für den Gasdruck die Beziehung

$$p = \frac{1}{3} m n \bar{w}^2 \quad (24).$$

Dabei bedeuten:

$m = \frac{M}{N}$ = Masse eines Gasmoleküls,

n = Anzahl der Gasmoleküle und

$\bar{w} = 0,92 \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$ = Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilung.

Für die Stoßzahl gilt die einfache Beziehung

$$z = \bar{w} n F \quad (25),$$

wobei F die Oberfläche der gestoßenen Wand ist.

Setzt man Gleichung (25) in Gleichung (24) ein und formt um, so ergibt sich die Stoßzahl

$$z = \frac{3 p F}{m \bar{w}} \quad (26).$$

Soll das in Abschnitt 2.1.1. als Beispiel gewählte Rauchgas mit einem Schwefelgehalt von $1,5 \text{ g/Nm}^3$ durch Zugabe der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Additiv entschwefelt werden, so sind $1,75 \text{ g CaO/g Schwefel}$ erforderlich.

Ein Nm^3 Rauchgas enthält dann 2,6 g CaO, das eine spezifische Oberfläche von etwa $15 \text{ m}^2/\text{g}$ CaO hat.

Für eine Rauchgastemperatur von 1000°C beträgt dann die Oberfläche der in einem m^3 Rauchgas enthaltenen CaO-Teilchen

$$F_{\text{CaO}} = 8,4 \text{ m}^2 .$$

Mit $p_{\text{SO}_2} = 0,001 \text{ atm}$, $m_{\text{SO}_2} = 10,6 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ und

$\bar{w}_{\text{SO}_2} = 6,46 \cdot 10^2 \text{ m/s}$ ergibt sich die Stoßzahl je m^3

Rauchgas

$$z_{\text{SO}_2} = 3,7 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3 \text{ s} .$$

Die Anzahl der SO_2 -Moleküle je m^3 Rauchgas beträgt

$$n_{\text{SO}_2} = 6 \cdot 10^{21} \text{ 1/m}^3 .$$

Setzt man voraus, daß die Additivteilchen im Rauchgasstrom gleichmäßig verteilt sind und keine Agglomeration von Teilchen vorliegt, dann ergibt sich eine Stoßzeit von

$$t_z = \frac{n_{\text{SO}_2}}{z_{\text{SO}_2}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s} .$$

Mit anderen Worten: Würde jeder Stoß der SO_2 -Moleküle gegen die CaO-Teilchen zur Reaktion führen, dann wäre eine vollständige Entschwefelung der Rauchgase dieses Beispiels in $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ möglich.

2.1.2.2. Adsorption und Chemisorption der Gasmoleküle an der Oberfläche der Additivteilchen

Entsprechend den Ausführungen von D r a t w a [22] bei der Adsorption von Schwefeldioxid an Aktivkohle kann auch für die Adsorption von Schwefeldioxid an Calciumoxid das einfache HENRYsche Gesetz

$$SO_{2\text{ ads}} = \frac{SO_{2\infty}}{k_{SO_2(\text{ads})}} p_{SO_2} \quad (27)$$

angewandt werden, wenn $p_{SO_2} \ll k_{SO_2}$ ist.

$SO_{2\infty}$ bezeichnet den Sättigungswert der Oberfläche und $k_{SO_2(\text{ads})}$ die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante des Schwefeldioxides.

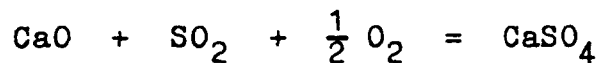
Für letztere gilt das ARRHENIUSgesetz

$$k_{\text{ads}} = k_{o_{\text{ads}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{R T}\right) \quad (28),$$

wobei E_{ads} die Adsorptionsenergie ist.

Entsprechendes gilt für die Adsorption des Sauerstoffes.

Die Geschwindigkeit der Sulfatbildung für die Reaktion



kann somit in der allgemeinen Form

$$\frac{d(CaSO_4)}{dt} = k_B SO_{2\text{ ads}} \sqrt{O_{2\text{ ads}}} - k_Z CaSO_{4\text{ abs}} \quad (29)$$

angegeben werden.

Die Adsorptions-, Bildungs- und Zersetzungs-Geschwindigkeitskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit durch das Arrheniusgesetz beschrieben wird, sind für diese Reaktion nicht bekannt.

Eine Abschätzung anhand des bisher gewählten Beispiels zeigt jedoch, daß selbst eine vollständige Belegung der Oberfläche der Additivteilchen nur eine geringe Schwefelbindung ergibt:

Der gaskinetische Durchmesser des SO_2 -Moleküls beträgt nach Landolt-Börnstein [40] für die Temperatur T

$$\zeta_T = \zeta_\infty \sqrt{1 + \frac{\epsilon}{T}} \quad (30).$$

Mit $\zeta_\infty = 3,71 \cdot 10^{-8}$ cm, dem Wirkungsdurchmesser bei sehr hoher Temperatur, und der SUTHERLAND-Konstanten $\epsilon = 306$ grad, erhält man für eine Temperatur von 1273 °K (1000 °C) den Molekeldurchmesser

$$\zeta_{\text{SO}_2} = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Oberfläche der in einem m^3 Rauchgas enthaltenen CaO-Teilchen beträgt nach Abschnitt 2.1.2.1.

$$F_{\text{CaO}} = 8,4 \text{ m}^2.$$

Diese Oberfläche ist mit einer monomolekularen Schicht belegt, wenn der Sättigungswert

$$s_{\text{SO}_2 \infty} = \frac{F_{\text{CaO}}}{\zeta_{\text{SO}_2}^2}$$

erreicht ist.

Es können also maximal $4 \cdot 10^{19}$ Moleküle an der Oberfläche der in einem m^3 Rauchgas enthaltenen Teilchen angelagert werden.

Ein m^3 Rauchgas enthält jedoch $n_{\text{SO}_2} = 6 \cdot 10^{21}$ Moleküle,

so daß der Anteil des an der Oberfläche gebundenen Schwefeldioxides nur etwa 0,7 % beträgt.

2.1.2.3. Diffusion der Gasmoleküle in den Feststoff

Die Ausführungen des Abschnitts 2.1.2.2. zeigen, daß zur Erzielung einer nennenswerten Schwefeleinbindung eine Diffusion der SO₂- und O₂-Moleküle in den Feststoff der Additivteilchen erfolgen muß.

Für die Diffusion eines Gases in einen Feststoff kann nach [29] geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x} \quad (31);$$

Dabei bedeuten x die Eindringtiefe und D den Diffusionskoeffizienten, dessen Temperaturabhängigkeit durch

$$D = k_{o\text{Diff}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{R T}\right) \quad (32)$$

gegeben ist.

Unter der Voraussetzung, daß die Eindringtiefe klein gegen den Teilchendurchmesser ist, der Feststoff also als ebene Platte angesehen werden kann, gilt für die Eindringtiefe des Schwefeldioxides in das Additiv die Integration der Gleichung (31):

$$x_{\text{SO}_2} = \sqrt{2 D_{\text{SO}_2} t} \quad (33).$$

Es ist bekannt [29], daß Reaktionen im Feststoff Tage benötigen, da der langsame Vorgang der Diffusion eines Gases in einen Feststoff der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Umsetzung ist.

C r e m e r [37] bestimmt bei der Einwirkung von Kohlendioxid auf Magnesiumoxidpulver die Feststoff-Diffusion als den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang und erhält für die Diffusionsenergie und den Verhältniskoeffizienten die Werte

$$E_{\text{Diff}} = 50 \text{ kcal/Mol} \quad \text{und} \quad k_{o(\text{Diff})} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}.$$

Verwendet man diese Werte zur Abschätzung der Eindringtiefe bei der SO_2 -CaO-Reaktion, so erhält man für eine angenommene Verweilzeit des Additivs von 2 s im Temperaturbereich von 1000 °C die Eindringtiefe aus Gleichung (32) und (33):

$$x_{\text{SO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm .}$$

Das bedeutet, daß selbst bei einem Additivteilchen von nur 1 μm Durchmesser die Eindringtiefe etwa 10 % des Teilchendurchmessers beträgt.

Auch Z a w a d z k i [33] stellt fest, daß bei 13 bis 31 %iger Sättigung des CaO durch SO_2 , je nach den gewählten Bedingungen, der Reaktionsablauf durch die gebildete Reaktionsproduktschicht gehemmt wird.

Bei der Oxydation von Zinksulfid wird von C a n n o n [41] für Temperaturen oberhalb 830 °C ebenfalls die Feststoffdiffusion als die den Ablauf des Prozesses bestimmende Größe gefunden, während bei tieferen Temperaturen die chem. Reaktion die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmt.

Es ist aber auch vorstellbar, daß ein Teil des Additivs Lockerstellen aufweist, wodurch die Diffusion begünstigt wird, während an einer anderen Stelle durch die Verunreinigungen, die technische Produkte enthalten, Deckschichten vorhanden sind, die die Diffusion in den Feststoff hemmen.

Eine exakte Berechnung der Eindringtiefe ist also nicht möglich, da bei Einsatz technischer Produkte stets wechselnde Verhältnisse vorliegen.

2.1.2.4. Einflüsse auf die chemische Reaktions- Geschwindigkeit

Die Schlußbemerkung des letzten Abschnittes trifft für die chem. Reaktionsgeschwindigkeit noch weit mehr zu.

Die Geschwindigkeit der Sulfatbildung kann in der allgemeinen Form angegeben werden:

$$\frac{d(\text{Sulfat})}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{Reak}}}{R T}\right) \Delta p \quad (34).$$

Dabei bedeuten:

- ΔE_{Reak} : Die Differenz zwischen der Bildungs- und der Zersetzungsenergie des Sulfats.
- Δp : Die Differenz zwischen dem Partialdruck des Sauerstoffs und des Schwefeldioxides in der Gasphase und dem Gleichgewichtsdruck der Reaktion.

Die Abhängigkeit der chem. Reaktionsgeschwindigkeit von Δp wird von Z a w a d z k i [33] am System CO_2 - CaO - CaCO_3 nachgewiesen, jedoch nur solange der CO_2 -Druck der Gasphase wenig vom Gleichgewichtsdruck des Systems abweicht, da unter diesen Bedingungen nur Kristallwachstum möglich ist.

Werden dagegen höhere Drücke angewandt, so ist diese Gesetzmäßigkeit nicht mehr gegeben, da dann neue Kristallkeime entstehen, die zu ihrer Bildung einen höheren Energieaufwand erfordern.

CaO , bzw. MgO , kristallisieren im Kochsalzgitter, das sehr stabil ist und von Säuren nur sehr schwer angegriffen werden kann. Zur Auflösung dieses Gitters und der Neubildung des Sulfatgitters sind also höhere Energien erforderlich, als wenn die Gitterstruktur gestört und damit reaktionsfreudiger ist.

Eine solche Gitterstörung liegt beispielsweise vor, wenn das Ausgangsprodukt Bestandteile enthält, die zunächst an das CaO oder MgO gebunden sind, jedoch bei den hohen Temperaturen im Kessel dissoziieren und dadurch Fehlstellen des Gitters ergeben.

So ist bei der Verwendung von Erdalkali-Hydraten, die in amorpher Form vorliegen und im Kessel dehydratisiert werden, eine besonders schnelle chemische Reaktion zu erwarten.

Ferner sei noch erwähnt, daß die Kornform einen weiteren Einfluß ausübt: Ecken und Kanten, sogenannte "aktive Stellen", beschleunigen den Reaktionsablauf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wegen des komplizierten Zusammenhanges der einzelnen Prozeßvorgänge und der Vielfalt der Einflüsse durch die Beimengungen im Additiv eine theoretische Berechnung der in einem Kessel zu erwartenden Schwefeleinbindungen nicht möglich ist. Es ist also die Durchführung von Versuchen erforderlich.

2.2. Laborversuche von Wickert

Wickert [24] benutzte für seine Versuche zur Entschwefelung von Modellgasen ein beheiztes Rohr mit 22 mm lichter Weite, in das er

- a) ein Schiffchen stellte, das die zu untersuchende Materialprobe enthielt, oder
- b) auf eine Länge von 30 cm Quarzwolle lose einfüllte, die mit dem Additiv bestäubt wurde.

Mit der letzteren Methode wurden die für eine vollständige Entschwefelung erforderlichen Verweilzeiten der Gase in der Reaktionsstrecke ermittelt.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeiten der Materialien darf keine vollständige Entschwefelung eintreten. Hierzu eignete sich die Schiffchen-Methode. Die damit gefundenen Temperaturabhängigkeiten für verschiedene Materialien sind in Bild 9 dargestellt.

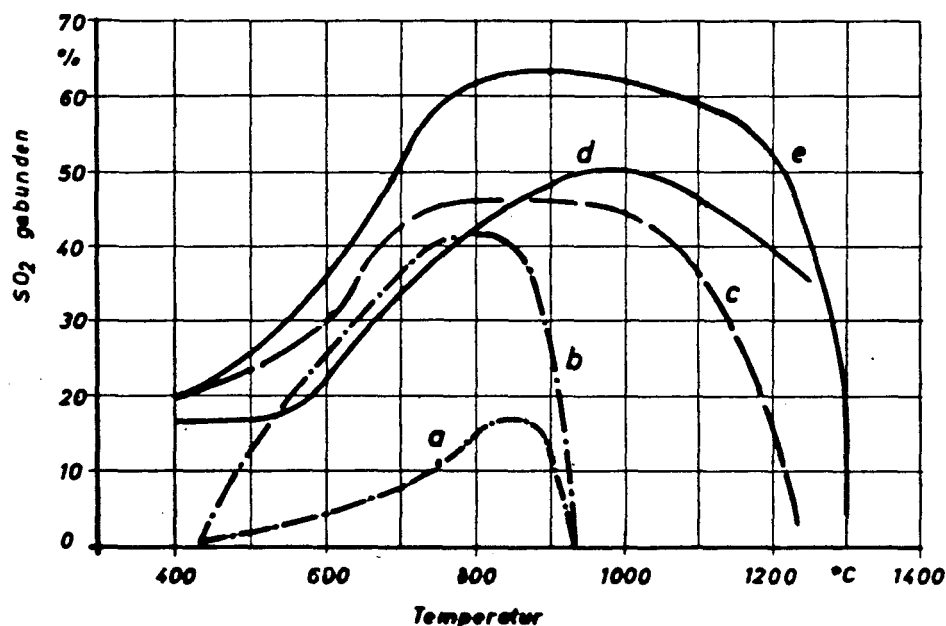


Bild 9. Temperaturabhängigkeit der Mischgasentschwefelung nach [24] mit der "Schiffchen-Methode" durch

- a) MgO
- b) MgO + 2% Fe₂O₃
- c) Dolomithydrat
- d) CaO
- e) Kalkhydrat (bei 900°C gegläht)

Der Vergleich der Kurven a und b zeigt, daß zur Entschwefelung von Rauchgasen mit MgO ein Katalysator vorhanden sein muß, um den SO_2 -Gehalt des Gases zu SO_3 zu oxidieren, da die Verbindung MgSO_3 nicht gebildet wird.

Bei der dargestellten Kurve b wirkten 2% Fe_2O_3 als ausreichender Katalysator, doch zeigt Wickert, daß bei Ölfeuerungen der V_2O_5 -Gehalt der Ölasche ebenfalls ein wirksamer Katalysator ist.

Dolomithydrat, Kurve c, benötigt keine künstliche Zugabe von Katalysatoren, da das Naturprodukt bereits eine ausreichende Menge an Fe_2O_3 enthält.

Während bei den Entschwefelungsversuchen mit MgO oberhalb 900°C keine Entschwefelung mehr möglich ist, da die Zersetzungstemperatur des MgSO_4 erreicht ist, fällt die Entschwefelung mit Dolomithydrat erst bei Temperaturen oberhalb 1100°C merklich ab.

Diese Verschiebung der Entschwefelungskurve nach höheren Temperaturen kann auf den CaO-Anteil des Dolomits zurückgeführt werden, da die Zersetzungstemperatur von CaSO_4 bei gleichem Partialdruck bei höheren Temperaturen liegt (siehe Bild 7).

Die Versuche mit CaO und Kalkhydrat, Kurven d und e, zeigen die erwartete Steigerung der Schwefeleinbindung und die weitere Verschiebung der Wirksamkeit der Additive nach höheren Temperaturen, da, wie bereits oben erwähnt, die Zersetzungsdrücke der Calciumsulfate bei konstanter Temperatur niedriger als die der Magnesiumsulfate liegen.

Die höhere Schwefeleinbindung bei Verwendung von Kalkhydrat, Kurve e, gegenüber reinem CaO, Kurve d, kann als Bestätigung der Ausführungen im Abschnitt 2.1.2.4. angesehen werden: Durch die Dehydratisierung des Kalkhydrats entsteht eine Fehlordnung in der Gitterstruktur und damit ein reaktionsfreudigeres Produkt, das die SO_2 -Einbindung beschleunigt.

Der steile Abfall der Entschwefelungskurve mit Kalkhydrat oberhalb 1200 °C wird von Wickert mit Sintererscheinungen an der Teilchenoberfläche begründet.

Dies ist ein wichtiger Hinweis für Großversuche, das Additiv möglichst nicht bei höheren Temperaturen in den Kessel einzublasen, da sonst eine Schädigung der Oberfläche und damit eine Verringerung der Wirksamkeit zu erwarten ist.

Die von Wickert gemessenen Temperaturabhängigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen der vorherigen Abschnitte.

Die erzielten Absolutwerte der Schwefeleinbindungen lassen jedoch keinen Rückschluß auf die Entschwefelungsverhältnisse in einem Kessel zu, da

a) Modellgase mit einem SO_2 -Gehalt von 0,4 bis 1 Vol.% und ohne CO_2 -Anteil verwendet wurden. Damit liegt der Partialdruck des Schwefeldioxides bis zu einer Zehnerpotenz höher als bei Kesselrauchgasen; es sind also noch SO_2 -Einbindungen bei Temperaturen möglich, bei denen mit Kesselrauchgasen schon der Gleichgewichtsdruck der Reaktion vorliegt. Ferner fehlt der störende Einfluß des Kohlendioxides, insbesondere bei den Versuchen mit CaO .

b) die Versuche in einem Festbettreaktor durchgeführt wurden, d.h. die Gase reagieren mit einem Vielfachen der stöchiometrischen Menge an Additiv, was sich in einem Kessel nicht verwirklichen läßt. Angaben über die verwendeten Additivmengen und Verweilzeiten bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit fehlen, jedoch gibt Wickert an anderer Stelle an, daß eine vollständige Entschwefelung möglich ist, wenn 9 g MgO bei 800 °C auf Quarzwolle aufgestäubt werden. Aus den angegebenen Durchsätzen ergeben sich dann Verweilzeiten von 4,5 s und bei einem Gas mit 1 Vol.%

SO₂-Gehalt ein Additiv-SO₂-Verhältnis, das dem 10⁴-fachen des stöchiometr. Verhältnisses entspricht.

Unter diesen Bedingungen ist ein Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit nicht zu erwarten, da die Sättigung des Additivs nur langsam abläuft.

Auch die Angabe, daß eine Verweilzeit von 0,2 s bei einem Sauerstoffgehalt des Gases von 21 % und eine Verweilzeit von 1 s bei einem O₂-Gehalt von 2,1 % zur vollständigen Entschwefelung ausreicht, zeigt nur, daß die chemische Reaktion bzw. die Oxydation des SO₂ zu SO₃ rasch verläuft, bzw. von der Sauerstoffkonzentration abhängt.

2.3. Laborversuche der BASF

Um die Verhältnisse, wie sie in einem Kraftwerkskessel vorliegen, in grober Annäherung im Laboratorium verwirklichen zu können, wurde eine Apparatur aufgebaut, deren Schema Bild 10 wiedergibt.

Als Reaktionsraum diente ein senkrechtstehendes Quarzrohr c mit einer Länge von 2000 mm und einem Durchmesser von 44 mm, das sich in einem elektrisch beheizten Ofen b befand.

In dem beheizten Wasserbehälter a wurde das Gasgemisch bis zum gewünschten Grade angefeuchtet und trat durch die beheizte Leitung in den Reaktionsraum ein.

Das Schwefeldioxidgas wurde durch eine separate Leitung eingeführt. Am Austritt aus dem Reaktionsraum konnten durch einen Stutzen Gasproben entnommen werden. In einem nachgeschalteten beheizten Staubabscheider wurde das Additiv aufgefangen.

Mit Hilfe der Thermolemente g konnte die Temperatur im Reaktionsraum kontrolliert werden.

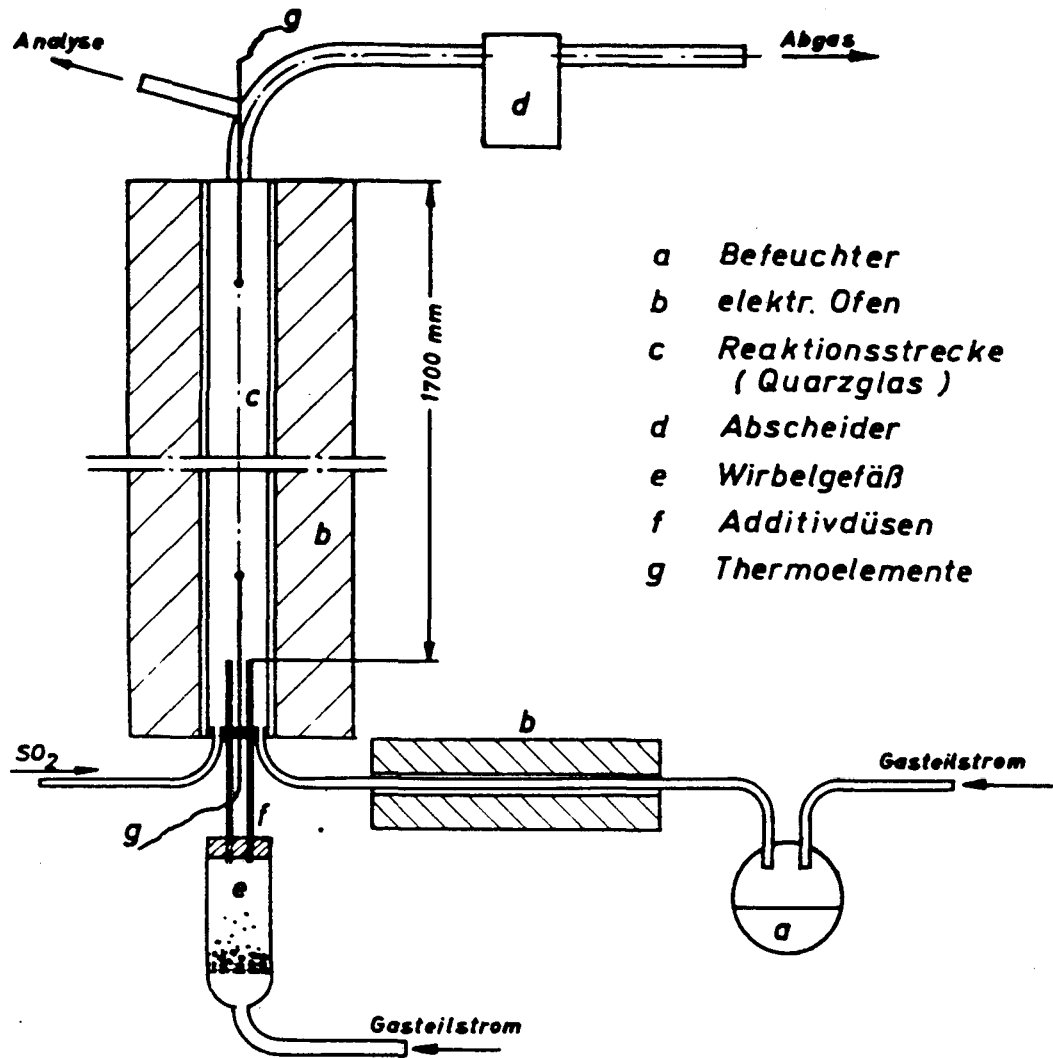


Bild 10. Schema der Versuchsanlage des Ammoniak-Labors der BASF.

Die Dosierung der feingemahlten Stoffe, deren Mengen nur 2 bis 10 g pro Stunde betragen, durch Förderschnecken oder Zellenräder ergab eine zu ungleichmäßige Aufgabe. Deshalb wurde über einer Fritte mit einem Teilstrom des trockenen Gases eine Wirbelschicht von gekörntem Silicagel oder hochgeglühtem Aluminiumoxid, die mit einer gewogenen Menge des feingemahlten Additivs vermischt war, erzeugt. So konnten in der Zeiteinheit gleichmäßig

bestimmte Mengen des Stoffes durch die Düsen f in den Reaktionsraum eingestäubt werden, während die schwerere Wirbelschicht im Gefäß e zurückblieb.

Das verwendete, trockene Gasgemisch entsprach in seiner Zusammensetzung den Verbrennungsgasen eines ölgefeuerten Kessels:

$N_2 = 83,5$ Vol.%; $CO_2 = 14,0$ Vol.%; $O_2 = 2,4$ Vol.%; der SO_2 -Gehalt wurde je nach Versuch auf 3 oder 4 g/m^3 eingestellt, der Volumenanteil des Wasserdampfes betrug 10 %.

Die Verweilzeit der Stoffe im Reaktionsraum wurde bei allen Versuchen auf 3 s eingestellt.

In einer ersten Versuchsreihe wurden verschiedene, basische Feststoffe auf ihre Verwendbarkeit bei der Entschwefelung geprüft.

Da die Untersuchungen von Wickert [24] , Bild 9, ergaben, daß die Entschwefelung am besten im Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C abläuft, wurden die Versuche bei 900 °C durchgeführt.

Der SO_2 -Gehalt des Gasgemisches betrug 3 $g SO_2/m^3$, die zugegebene Additivmenge wurde zwischen dem ein- und fünffachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge variiert.

Die Mittelwerte der gefundenen SO_2 -Einbindungen sind in Tafel 5 zusammengestellt.

Die Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von Wickert: Kalkhydrat und Dolomithydrat ergeben höhere Schwefeleinbindungen als MgO oder CaO. Ein Widerspruch besteht nur in der besseren Wirkung des Dolomithydrats gegenüber Kalkhydrat. Die Erklärung liegt jedoch darin, daß für diese Versuche ein Laborprodukt, nämlich doppelt umkristallisiertes Dolomithydrat verwendet wurde, das mit dem normalen technischen Dolomithydrat nicht vergleichbar ist.

Tafel 5. Abhängigkeit der SO₂-Einbindung von der zugegebenen Additivmenge bei konstanter Temperatur. (Reakt.temp. 900 °C, SO₂-Gehalt 3 g/m³, Verweilzeit 3 s)

Stoff	SO ₂ -Einbindung in % bei Zugabe des n - fachen der stöchiom. Menge				
	1	2	3	4	5
Ca(OH) ₂ ·Mg(OH) ₂	40-50	55-60	70-80		
Ca(OH) ₂	25	30	40		
CaO	20				35-40
CaCO ₃		10-15	18-20		
MgO		20	25		
MgCO ₃			5- 7	10	
Na ₂ CO ₃	70-80	85	85		

Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat ergeben die ungünstigsten Entschwefelungsgrade, da für CaCO₃ die kurze Verweilzeit nicht ausreicht, das Produkt zu entcarbonisieren und dann noch das SO₂ zu binden, während bei MgCO₃ aufgrund der größeren Entfernung vom Gleichgewichtsdruck mehr CO₂ ausgetrieben wird, dafür aber bei 900 °C der Partialdruck des SO₂ dem Zersetzungsdruck des Sulfates entspricht.

Calciumcarbonat müßte deshalb bei höheren Temperaturen in den Kessel eingeblasen werden, um zunächst das CO₂ abzutreiben. Dann muß jedoch mit einer Sinterung oder sogar mit einem Schmelzen des Feststoffes gerechnet werden, da bei einem 50 %igen CaCO₃-Anteil im CaO bei 1240 °C ein eutektischer Schmelzpunkt besteht.

Bei Verwendung von Calciumcarbonat muß man deshalb mit diesem ungünstigen Einfluß rechnen.

Die besten Ergebnisse wurden mit Natriumcarbonat erzielt, das den CO_2 -Anteil leicht abgibt und aufgrund seiner hohen Basizität das SO_2 schnell bindet.

Wie jedoch bereits früher erwähnt, kann Na_2CO_3 zur Rauchgasentschwefelung nicht eingesetzt werden, da es durch seinen niederen Schmelzpunkt die Überhitzerheizflächen zusetzt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Temperaturabhängigkeit verschiedener basischer Additive bei stöchiometrischem Verhältnis untersucht. Leider konnten mit dem zur Verfügung stehenden elektrischen Ofen nur Temperaturen bis 1000°C erreicht werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tafel 6 zusammengefaßt und bestätigen die Angaben von Wickert.

Die erzielten Schwefeleinbindungen liegen jedoch niedriger; eine vollständige Entschwefelung bei Zugabe der stöchiometrischen Menge wird bei weitem nicht erreicht.

Tafel 6. Abhängigkeit der SO_2 -Einbindung von der Temperatur bei stöchiom. Zugabe des Feststoffes. (SO_2 -Gehalt 4 g/m^3 , Verweilzeit im Rohr 3 s)

Stoff	SO_2 -Einbindung in % bei einer Temperatur von			
	500°C	700°C	900°C	1000°C
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$	10	25	40	40
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12	15-20	15-20	25
CaO	0	10	15-18	17
CaCO_3	0	0	10-15	20
MgO	0	10	10	15
MgCO_3	10	10	8	7
Na_2CO_3	30	40	70-75	70-80

3. K e s s e l v e r s u c h e

Laborversuche über die Wirksamkeit von Additiven als Entschwefler, wie sie in den Abschnitten 2.2. und 2.3. beschrieben wurden, gestatten es, die Einflüsse von Verweilzeit, Temperatur und zugegebenen Additivmengen zu untersuchen.

Da sich jedoch die Strömungs- und Temperaturverhältnisse, der Einfluß der Asche und die Wirkung der Einbauten in einem Kessel im Laborversuch nicht oder nur schwer darstellen lassen, ist nicht zu erwarten, daß die Laborergebnisse im Betriebsversuch exakt reproduziert werden können.

Wenn sich auch durch Versuche an einem Kessel die Einflüsse der einzelnen Faktoren nur ungenau ermitteln lassen, so haben sie doch den Vorteil, daß sie für die Praxis anwendbare Ergebnisse liefern.

Deshalb wurden im Kraftwerk Nord der BASF in Ludwigshafen an einem Kessel mit Kohlenstaubfeuerung und trockenem Schlackenabzug Betriebsversuche durchgeführt.

Bei der 1. Versuchsreihe vom 30.6. bis 3.9.64 wurde Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dem Kohlenstaub beigemischt. Dies widerspricht der Feststellung in Abschnitt 2.2., daß eine Zugabe von Kalkhydrat bei Temperaturen oberhalb 1200°C ungünstig ist, da dann Sinterungen an der Oberfläche der Kalkhydratteilchen auftreten. Die Versuche wurden trotzdem durchgeführt, da die Beimischung des Additivs zum Kohlenstaub nur einen geringen apparativen Aufwand erfordert, eine gleichmäßige Verteilung des Additivs über den Kesselquerschnitt ergibt und die Hoffnung bestand, daß die kurze Verweilzeit der Additivteilchen in der Temperaturzone oberhalb 1200°C nicht ausreicht, um wesentliche Sinterungen an der Teilchenoberfläche zu erzeugen.

Die 2. Versuchsreihe wurde vom 10.2. bis 27.4.65 gefahren. Dabei wurden Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Dolomitmalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ durch Druckluftanlagen 3,2 m über der Brennebene (Stelle "A") und im Querschnitt des Kessels (Stelle "B") eingeblasen.

Im Herbst 1965 wurde der Versuchskessel von Kohlenstaubfeuerung auf Schwerölfeuerung umgebaut.

Da die Ölbrenner an derselben Stelle wie die Kohlenstaubbrenner eingebaut wurden und eine zusätzliche Ausmauerung des Feuerraumes nicht erforderlich war, blieben die Verhältnisse im Feuerraum unverändert.

Die 16 Zykclone hinter dem Ljungström-Luvo zur Flugascheabscheidung wurden beim Umbau auf Ölfeuerung demontiert und Luvo und Saugzuggebläse durch einen Blechkanal direkt miteinander verbunden.

In einer 3. Versuchsreihe vom 12.11.65 bis 1.2.66 wurden Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat an der Stelle "A" in den Kessel eingeblasen.

Diese Versuchsreihe läßt sich mit den Versuchen im Volkswagenwerk Wolfsburg vergleichen.

Um einen besseren Überblick über die Versuche zu erhalten, werden die folgenden Kapitel entsprechend den verschiedenen Versuchsarten in vier Gruppen unterteilt, und zwar

- 1) Beimischung von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub
- 2) Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat an der Stelle "A" bei Kohlenstaubfeuerung
- 3) Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat an der Stelle "B" bei Kohlenstaubfeuerung
- 4) Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat an der Stelle "A" bei Ölfeuerung.

3.1. Daten des Versuchskessels

Kesseltyp : Zweizug-Naturumlaufkessel
Hersteller : Steinmüller, Gummersbach
Baujahr : 1936
Feuerung : a) 4 x 2 Kohlenstaub-Eckenbrenner,
trockener Schlackenabzug
b) 4 x 2 Schweröl-Eckenbrenner,
Druckzerstäuber.

Heizflächen:

Siederohre	300 m ²
Überhitzer	650 m ²
Economiser	285 m ²
Ljungström-Luvo	6000 m ²

Brennstoff: a) Steinkohle der Zeche Auguste-Victoria
b) Heizöl S

max. Dampfleistung	54 t/h
Konzessionsdruck	135 atü
Dampfdruck	115 atü
Dampftemperatur	475 °C
Speisewassertemperatur	200 °C

Die Hauptabmessungen des Versuchskessels können aus Bild 11 entnommen werden.

Zwischen den Temperaturmeßstellen T2 und T3 liegt der dreiteilige Überhitzer, während zwischen den Meßstellen T3 und T4 der zweiteilige Schlangenrohr-Wasservorwärmer angeordnet ist.

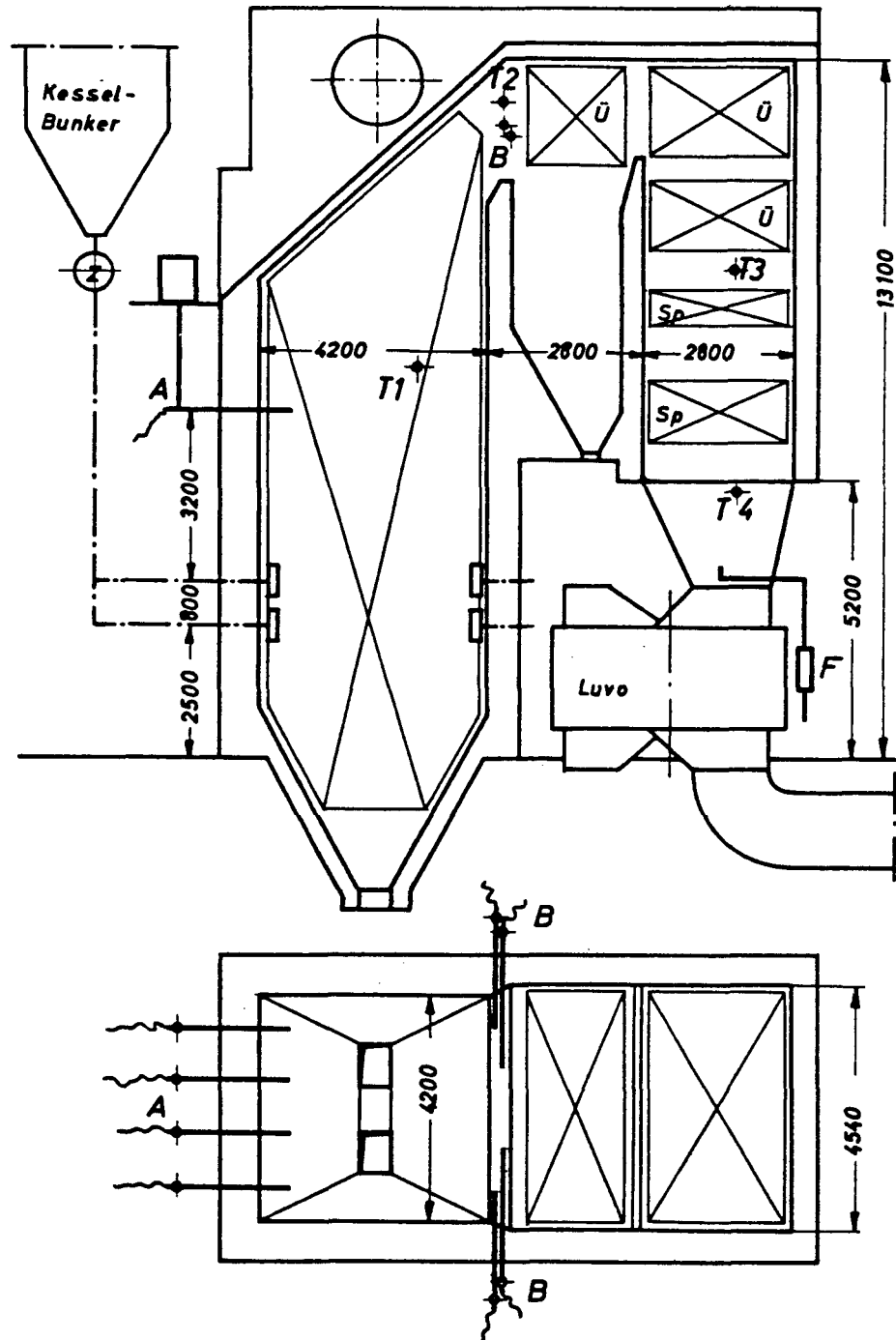


Bild 11. Längs- und Querschnitt des Versuchskessels.

- | | | | |
|----|---|---|------------|
| A | Einblasestelle A im 1. Kesselzug | Ü | Überhitzer |
| B | Einblasestelle B im Querzug des Kessels | Z | Zellenrad |
| F | Flugasche-Probenahme vor Luvo | | |
| Sp | Speisewasservorwärmer | | |
| T | Thermoelemente | | |

3.2. Versuchsordnung

3.2.1. Zugabe von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub

Um eine gleichmäßige Mischung von Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - im folgenden kurz Kalk genannt - und Kohlenstaub zu erzielen, wurde der Kalk kontinuierlich aus einem Bunker mit vertikalem Rührwerk und Vibrator über einen stufenlos regelbaren Zellenrad-Zuteiler dem Kohlenstaubstrom zugegeben.

Die Mischung von Kalk und Kohlenstaub erfolgte hinter der Zellenradschleuse der Mühlen-Zyklone.

Die Anordnung des Additivbunkers im Kohlenstaubstrom zeigt Bild 12.

Um eine Auflockerung des Additivs zu erreichen, das in Papiersäcken angeliefert wurde, war der Einfülltrichter des Additivbunkers durch ein Sieb mit 5 mm Maschenweite abgedeckt. Dadurch wurde ferner verhindert, daß die durch das Aufreißen der Säcke entstehenden Papierschnitzel in den Bunker gelangten.

Der mit Kalk vermischte Kohlenstaub wurde dann aus einem Zwischenbunker pneumatisch von der Kohlenaufbereitungs-Anlage durch eine 100 m lange Rohrleitung zum Kohlebunker des Kessels gefördert.

Flugstaub-Probenentnahme

Im fallenden Kesselzug wurden durch sechs über den Kanalquerschnitt vor dem Luvo verteilte Sonden Flugstaub-Proben entnommen.

Die Lage der Entnahmesonden im Kanalquerschnitt ist aus Bild 13 zu ersehen. An den weiteren eingezeichneten Meßpunkten wurde mit einer Zylindersonde der dynamische Druck gemessen, um die Geschwindigkeitsverteilung im Kanal zu ermitteln.

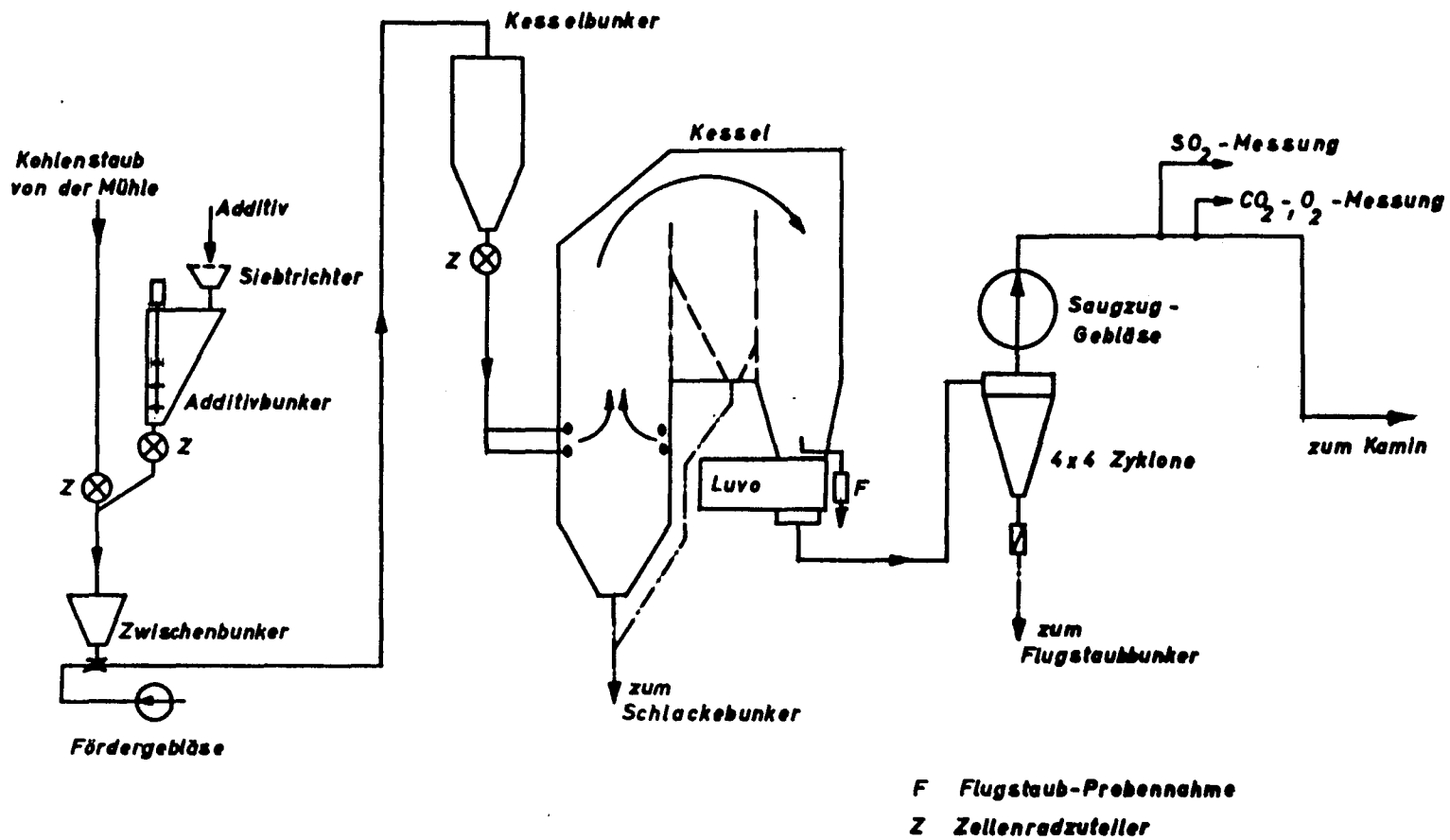


Bild 12. Fließschema Kohle - Rauchgas der Versuchsanlage zur Rauchgasentschwefelung.

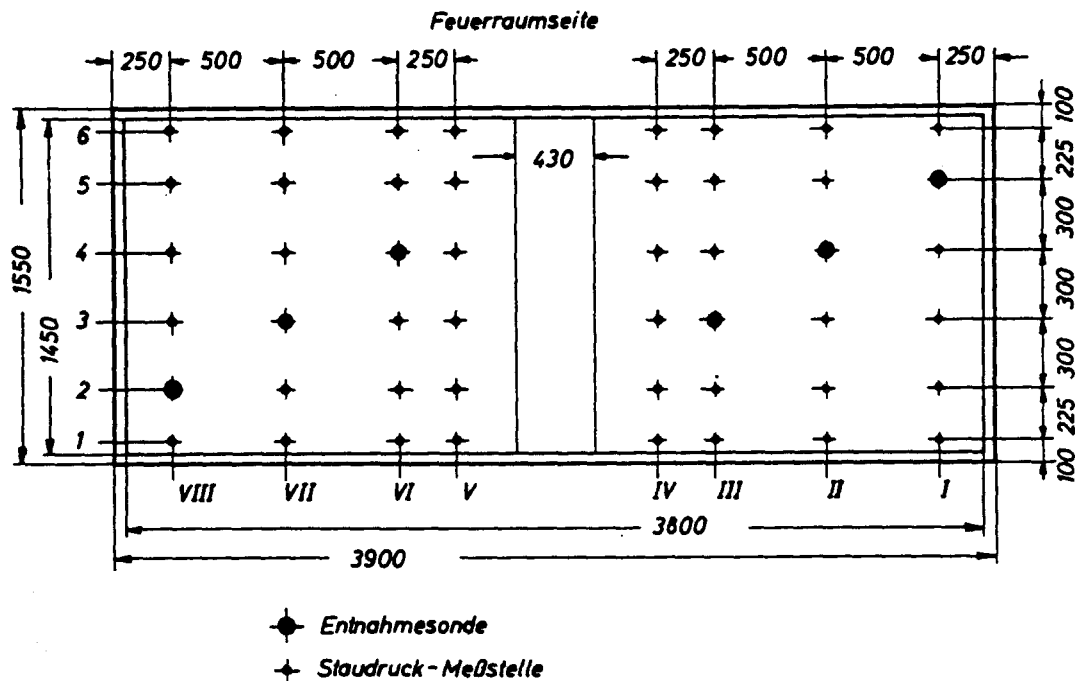


Bild 13. Querschnitt des Rauchgaskanals vor Luvo in Richtung der Rauchgasströmung gesehen.

Die Rauchgasteilströme wurden mit Druckluftejektoren aus dem Kessel abgesaugt. Bild 14 zeigt die Gesamtansicht der Absaugeeinrichtung, Bild 15 die verwendete Sondenform.

Der im Rauchgasteilstrom enthaltene Flugstaub wurde in Tuchfiltern aufgefangen. Das Filtergehäuse b und die Sondenrohre a (lichte Weite 15 mm) waren isoliert, um die Temperatur im Filter über 100 °C halten zu können und Kondensation zu vermeiden.

Hinter dem Filter wurde das Rauchgas in einem Glasballon, der sich in einem wassergefüllten Eimer c befand, abgekühlt, seine Feuchtigkeit abgeschieden und das abgesaugte Rauchgasvolumen durch trockene Gasuhren f gemessen.

Die Wassertemperatur des Kühlers wurde durch Zusatz von Trockeneis auf etwa 5 °C gehalten.

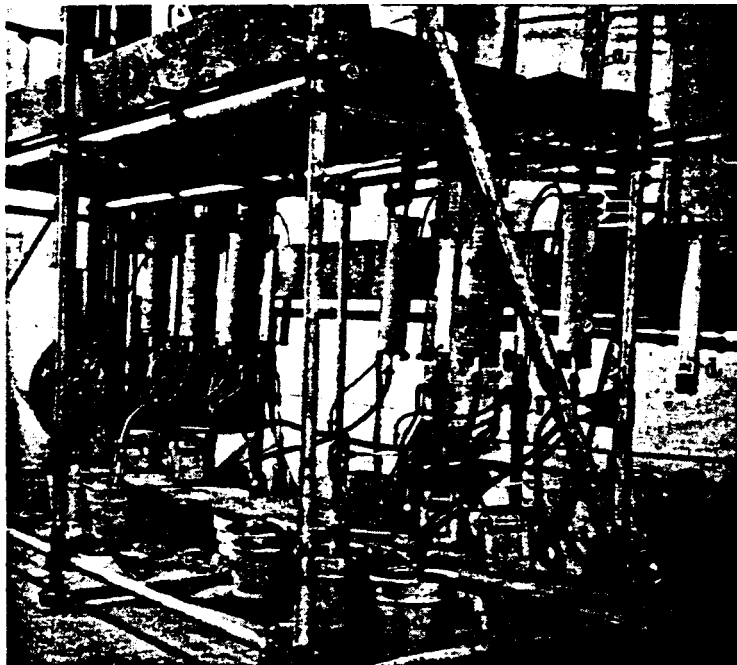


Bild 14. Flugstaub-Probenentnahme vor dem Luvo
a Sondenrohr von der Entnahmesonde
b isoliertes Filtergehäuse
c Rauchgaskühler (Wasserabscheider)
d Unterdruck e Rauchgastemperatur vor der Gasuhr
f trockené Gasuhr
g Druckluftejektor

Rauchgas-Temperaturmessung

Die Temperaturen in der Brennebene wurden mit einem Gesamtstrahlungs-Pyrometer der Fa. Hartmann & Braun gemessen.

An den in Bild 11 mit T1, T2 und T3 bezeichneten Meßstellen waren Platin-Platinrhodium-Thermoelemente, an der Meßstelle T4 Eisen-Konstantan-Thermoelemente eingebaut. Die Thermoelemente waren an jeder Meßstelle auf beiden Seiten des Kessels angeordnet und ragten 60 cm in die Rauchgaszüge. Jedes Thermoelement war in ein dünnes Quarzrohr eingeschlossen. Das Quarzrohr wurde bis zur Spitze durch ein V2A-Rohr gestützt.

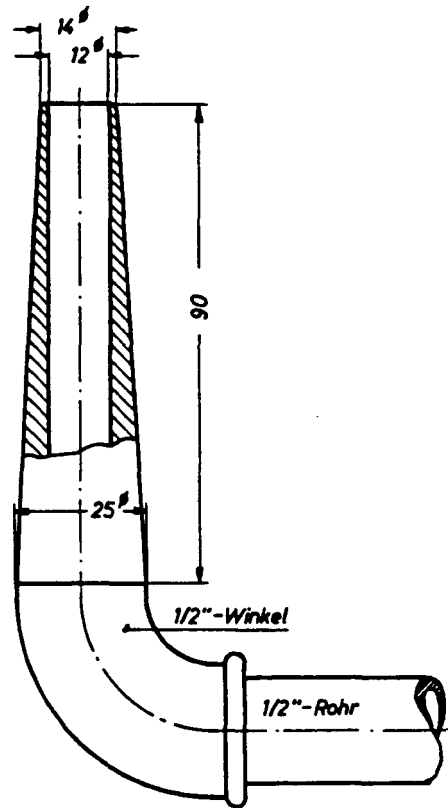


Bild 15. Flugstaubproben-
Entnahmesonde für die Ver-
suche mit Kohlenstaub-
feuerung.

Rauchgasanalysen

Im horizontal liegenden Rauchgaskanal hinter dem Saugzuggebläse wurden Rauchgasproben entnommen, um den Sauerstoff- und Schwefeldioxid-Gehalt der Rauchgase zu bestimmen.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch ein Oxymat-Gerät der Fa. Siemens gemessen. Die Entnahmesonde bestand aus einem V"A-Rohr mit aufgesetztem Keramikfilter. Die Sonde und das Meßgerät waren durch einen Polyäthylenschlauch miteinander verbunden.

Der Schwefeldioxidgehalt der Rauchgase wurde mit einem Ultragas - 3 - Gerät der Fa. Wösthoff bestimmt. Den prinzipiellen Aufbau der Meßanlage zeigt Bild 16.

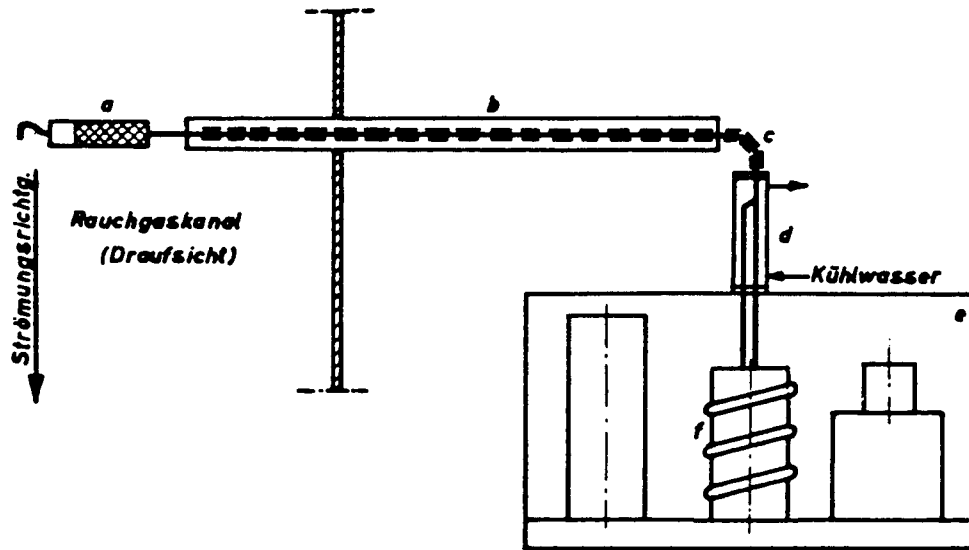


Bild 16. Schema der SO_2 -Meßanlage hinter Saugzug mit dem Ultragas - 3 - Gerät.

- a Quarzglassonde mit Quarzwatte-Filter
- b Quarzglasrohr, elektrisch beheizt
- c Heizband
- d Zusatzkühler
- e Ultragas-3-Gerät
- f Zusatzkühlung der Meßelektroden

Der Rauchgaskanal hatte an der Meßstelle eine Breite von 1,6 m und eine Höhe von 1,08 m. Die Rauchgastemperaturen lagen zwischen 150 und 180 °C.

Der Rauchgasteilstrom wurde entgegengesetzt zur Strömungsrichtung im Kanal durch ein Quarzrohr entnommen, um möglichst wenig Flugstaub anzusaugen. Der Reststaub wurde durch ein im Rauchgasstrom liegendes Quarzwatte-Filter abgeschieden. Die Verbindung zwischen Filter und Meßgerät bestand aus einem elektrisch auf etwa 250 °C erhitzten Quarzrohr mit Quarzrohr-Schutzhülse. Bei Bedarf wurde das Winkelstück zwischen der horizontal liegenden Sonde und dem Geräteanschluß durch ein Heizband erwärmt.

In den Sommermonaten war eine zusätzliche Kühlung d der Reaktionsstrecke des Meßgerätes erforderlich. Ferner mußte auch das Ölbad der Meßzellen f gekühlt werden, um Entgasungen an den Meßelektroden zu vermeiden.

3.2.2. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennebene (Stelle A) bei Kohlenstaubfeuerung

Additivzugabe

Die Dosierung des Additivs erfolgte durch zwei volumetrische Trockenchemical-Dosierer der Fa. Wallace & Tiernan. Bild 17 zeigt die Geräte während des Betriebes auf Höhe 8,5 m zwischen Kohlezuteiler und Kesselwand.

Zur Auflockerung des Additivs und zum Zurückhalten von Verunreinigungen war der Einlauftrichter mit einem Sieb abgedeckt. Der Einlauftrichter besitzt eine Rütteleinrichtung, um Brückenbildung des Additivs zu vermeiden. Am Auslauf des Trichters liegt die Dosierschnecke horizontal in einer Rinne.

Die Dosierschnecke trägt das Additiv durch eine kombinierte Dreh- und Axialbewegung abwechselnd an beiden Enden der Schnecke aus. Während die eine Hälfte der Schnecke das Additiv austrägt, reinigt sich die andere Hälfte, indem sie sich durch das Additiv schraubt.

Der Antrieb der Schnecke läuft mit konstanter Drehzahl. Durch eine mechanische Kupplung d im Getriebe wird die Schnecke je nach der gewünschten Dosiermenge stetig oder für den entsprechenden Bruchteil jeder Umdrehung mitgenommen.

Diese Art von Regelung bedeutet für die Dosierung von Teilmengen eine stark intermittierende Förderung des

Additivs und war für die Einblaseversuche ungeeignet. Es wurden deshalb verschiedene Keilriemenscheiben angefertigt, und die Dosiermenge durch Änderung der Schneckendrehzahl variiert. Dadurch werden die Dosiergeräte stets im Bereich ihrer maximalen Einstellung betrieben; die Kupplung diente nur zur Feinregulierung. Die verbleibende Pulsation glich sich im Fallrohr aus.

Bild 18 zeigt die vier Fallrohre von den beiden Dosiergeräten zu den Einlauftrichtern der vier Einblaselanzen. Die Injektoren bestanden aus einem 1"-T-Stück. Die Druckluft wurde durch einen 3/8"-Gewindestutzen mit aufgelöteter Düse (6 mm Bohrungsdurchmesser) zugeführt. Als Einblaselanzen wurden V2A-Rohre mit 20 mm lichter Weite verwendet.

Die Einblaseebene lag 3,2 m über der oberen Brenner-Ebene, Bild 11. Die Einblaselanzen ragten 60 cm in das Kessellinnere. Die beiden äußeren Lanzen hatten einen Abstand von 60 cm von der Kesselwand; der Abstand der Lanzen untereinander betrug 1,0 m.

Flugstaub-Probenentnahme, Rauchgastemperaturmessung und Rauchgasanalysen

Diese Einrichtungen blieben gegenüber der 1. Versuchsreihe unverändert; es gelten also die Beschreibungen im Abschnitt 3.2.1.



Bild 17. Dosiergeräte
auf Höhe 8,5 m (Einblase-
stelle A).

- a Dosierer I
- b Dosierer II
- c Schneckenantrieb
- d Transport-Kupplung

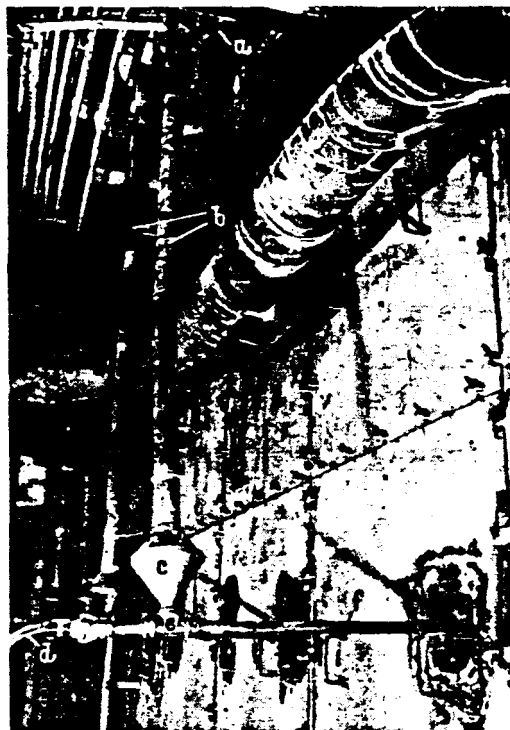


Bild 18. Additivdosierung
an der Stelle A.

- a Dosierer, Unterseite
- b Fallrohre
- c Einlauftrichter
- d Druckluftanschluß
- e Injektor-T-Stück
- f Einblaselanze (V2A)

3.2.3. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle B) bei Kohlenstaubfeuerung

Additivzugabe

Hierzu wurde eines der beiden Dosiergeräte links, das andere rechts vom Querzug des Kessels auf der Kessel-Decke aufgestellt.

Das Additiv wurde ebenfalls durch Fallrohre den Einlauftrichtern der Einblaselanzen zugeführt. Die Dosierung erfolgte mit je zwei Lanzen, die durch die linke und rechte Seitenwand in den Kessel eingeführt wurden, wobei eine Lanze horizontal etwa 1,0 m in den Querzug ragte, während die andere Lanze schräg nach unten gerichtet war und 1,5 m in den Querzug ragte.

Die Lage der Dosierstelle "B" ist aus dem Kesselschnitt, Bild 11, zu ersehen, während Bild 19 die Lage der Einblaselanzen im Querschnitt des Kessel-Querzuges zeigt.

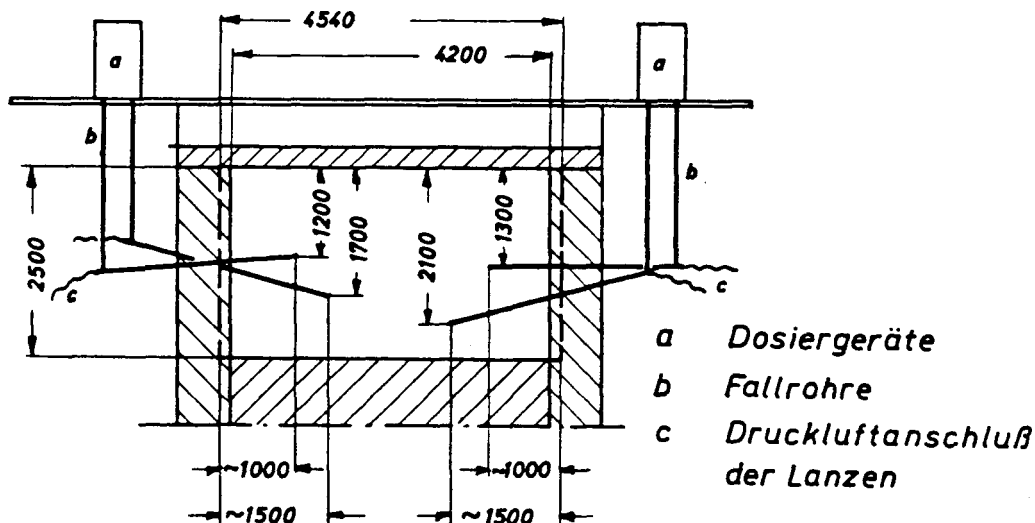


Bild 19. Querschnitt durch den Kessel-Querzug an der Einblasestelle "B", in Strömungsrichtung der Rauchgase gesehen.

Flugstaub-Probenentnahme, Rauchgastemperaturmessung und Rauchgasanalysen

Es wurden keine Änderungen an den Meßeinrichtungen vorgenommen, so daß auch hier die Ausführungen des Abschnitts 3.2.1. gelten.

3.2.4. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat oberhalb der Brennebene (Stelle "A") bei Ölfeuerung

Die Art der Additiv-Dosierung und die Lage der Einblaselanzeln im Kesselquerschnitt wurden gegenüber den Versuchen bei Kohlenstaubfeuerung nicht geändert; es kann also auf die Beschreibung in Abschnitt 3.2.2. verwiesen werden.

Ebenfalls unverändert blieben die Art der Rauchgastemperaturmessung und die Lage der Meßstellen; es gelten somit die Ausführungen im Abschnitt 3.2.1.

Flugstaub-Probenentnahme

Die in Bild 13, Abschnitt 3.2.1., angegebene Lage der Entnahmesonden im Kanalquerschnitt vor dem Luvo wurde für die Versuche bei Ölfeuerung nicht geändert.

Um jedoch eine für die chemischen Analysen ausreichende Staubmenge während der Versuchsdauer von drei bis vier Stunden zu erhalten (da bei Ölfeuerung der Flugasche-Anteil fehlt), mußten Entnahmesonden mit größerer Absaugebohrung verwendet werden. Die neue Sondenform zeigt Bild 20.

Entsprechend den Rauchgasgeschwindigkeiten an der Entnahmestelle wurden Sonden mit 18, 19 oder 20 mm Bohrungsdurchmesser eingesetzt.

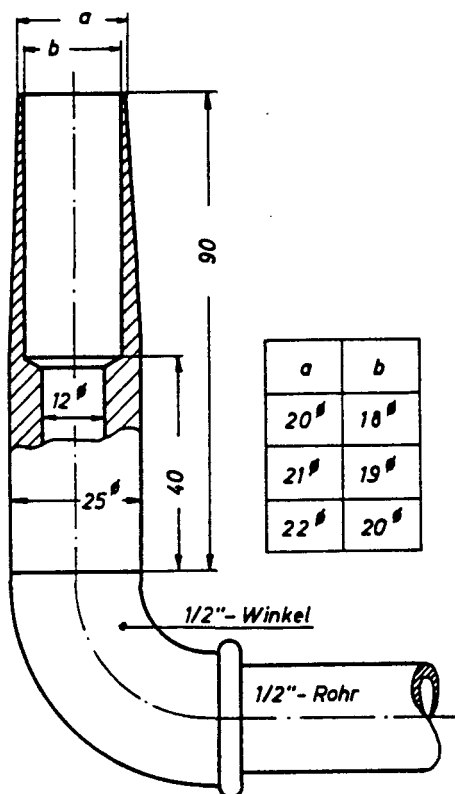


Bild 20. Flugstaubproben-
Entnahmesonde für die Ver-
suche bei Ölfeuerung.

Dadurch wurden an allen sechs Entnahmestellen nahezu gleiche Rauchgasvolumina je Zeiteinheit abgesaugt. So konnten die Rauchgastemperaturen in den Filtergehäusen zur Vermeidung von Kondensation ohne zusätzliche Heiz- oder Kühleinrichtungen auf etwa 140 °C gehalten werden. Andererseits durften die Rauchgastemperaturen auch nicht wesentlich höher liegen, da sonst die Tuchfilter zerstört worden wären.

Zur Kühlung der Rauchgase mit einem Wasserdampfgehalt von etwa 10 % wurden die seitherigen Glasballons durch Glasspiralen ersetzt. Das anfallende Kondensat wurde an der tiefsten Stelle der Spirale in einen Glasballon abgeleitet.

Die abgesaugten Rauchgas-Teilströme wurden mit Rotametern gemessen. Eine Teilansicht der Anlage zeigt Bild 21.

Bild 21. Flugstaub-Probenentnahme vor dem Luvo bei Ölfeuerung (Teilansicht).



- a Zuleitung von der Entnahmesonde
- b Filtergehäuse, isoliert
- c Rauchgaskühler
- d Kondensatsammler
- e Rotameter
- f Unterdruck hinter dem Rotameter
- g Gastemperatur hinter dem Rotameter
- h Druckluftejektor

Rauchgasanalysen

Die Lage der Entnahmesonden im horizontal liegenden Rauchgaskanal hinter dem Saugzuggebläse wurde nicht abgeändert.

Der Sauerstoffgehalt der Rauchgase wurde wie seither durch ein Oxymat-Gerät der Fa. Siemens gemessen; zusätzlich wurde ein CO_2 -Meßgerät der Fa. Siemens installiert.

Die bis dahin verwendete Entnahmesonde aus V2A-Rohr mit aufgesetztem Keramikfilter wurde durch eine Quarzrohrsonde mit Quarzwattefilter ersetzt, wie sie bereits für das Ultragas-3-Gerät verwendet wurde.

An diese Sonde wurde parallel zu den CO_2 - und O_2 -Meßgeräten eine diskontinuierliche Meßeinrichtung zur Bestimmung des SO_2 -Gehaltes nach der Jod-Thiosulfat-Methode angeschlossen:

Der Rauchgasteilstrom wurde durch drei Waschflaschen mit Fritten G1 geleitet. Das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid wurde in der 1. Waschflasche in 30 ml n/10-Jodlösung absorbiert. Die 2. Frittenflasche enthielt 10 ml n/10-Natriumthiosulfat-Lösung, um eventuell mitgerissenes Jod abzuscheiden. Die 3. Waschflasche war mit destilliertem Wasser gefüllt, um das aus der 2. Flasche mitgerissene Natrium-Thiosulfat aufzufangen und die Rauchgasprobe weiter abzukühlen.

Der Rauchgasteilstrom wurde durch eine H&B-Membranpumpe abgesaugt, das Rauchgasvolumen in einer nachgeschalteten nassen Gasuhr, Fabrikat Elster, gemessen.

Die Meßeinrichtung zeigt Bild 22:

Die kontinuierliche SO_2 -Bestimmung erfolgte, wie im Abschnitt 3.2.1. beschrieben, mit einem Ultragas-3-Gerät.

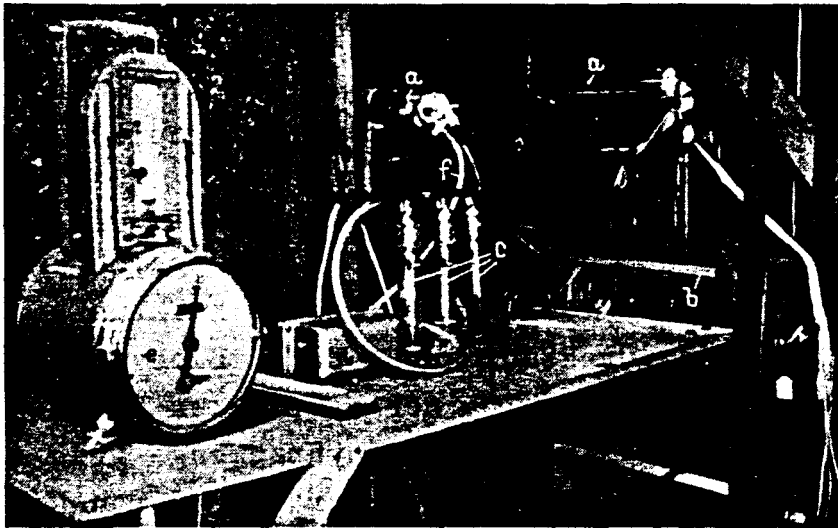


Bild 22. SO_2 -Meßeinrichtung hinter Saugzug.

- | | |
|------------------|---|
| a Entnahmesonden | b Ultragas-3-Gerät |
| c Waschflaschen | d Membranpumpe |
| e Gasuhr, naß | f Leitung zum CO_2 - und
O_2 -Meßgerät |

3.3. Durchführung der Versuche

3.3.1. Zugabe von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub

Additiv und Kohle

Das Weißkalkhydrat wurde in Papiersäcken zu 40 kg waggonweise von den Steedener Kalkwerken angeliefert. Jeder Lieferung wurden Stichproben entnommen; aus den Stichproben wurde eine Mischprobe gezogen und diese im analytischen Labor und im Staublabor untersucht.

Für die Versuche wurde der Kohlenstaubbunker am Kessel halb gefüllt, so daß der Bunkervorrat in fünf Stunden durchgesetzt wurde.

Ferner wurde der Versuchskessel von der zentralen Kohlenmahlanlage abgehängt und auf eine Resolutormühle geschaltet, deren Zuteiler so eingestellt wurde, daß der Durchsatz der Mühle dem Kohlenbedarf des Kessels entsprach.

Mit der Additivzugabe wurde in der Nacht von Sonntag auf Montag begonnen und bis Freitag Abend durchgeführt. Die Förderleistung des Zellenradzuteilers am Kalkbunker in Abhängigkeit von der Drehzahl wurde durch Eichversuche ermittelt. Durch die Wahl einer bestimmten Drehzahl war damit die zugegebene Weißkalkhydratmenge grob festgelegt. Die genauen Additivmengen wurden dadurch bestimmt, daß die Füllhöhe des Bunkers konstant gehalten und die Zeitdauer für den Verbrauch eines Sackes Additiv notiert wurde.

Die Kohlenproben wurden am Zuteiler der Resolutormühle gezogen. Die um fünf Stunden zu den Messungen auf der Rauchgasseite versetzten Einzelproben wurden für die Versuchszeit zu einer Sammelprobe zusammengefaßt, davon eine Mischprobe genommen und diese im analyt. Labor chemisch untersucht.

Flugstaub-Probenentnahme

Um eine strömungsgerechte Absaugung an der Meßstelle zu erzielen, wurde die Absaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rauchgasgeschwindigkeit an der Meßstelle eingestellt.

Aufgrund der veröffentlichten Erfahrungen von Z i m m e r m a n n [42] , W i e m e r [43] , und I b i n g [44] muß für eine isokinetische Staubproben-Entnahme bei zylindrischen Sonden

$$v_S = v_H \frac{D_T^2}{D_i^2} \quad (35)$$

sein. Der Teilstromdurchmesser ergibt sich aus

$$D_T = \sqrt{\frac{1}{2} (D_i^2 + D_a^2)} \quad (36).$$

Dabei bedeuten:

- D_a äußerer Sondendurchmesser
- D_i innerer Sondendurchmesser
- D_T Teilstromdurchmesser
- v_H Gasgeschwindigkeit des Hauptstromes
- v_S Geschwindigkeit des Gasteilstromes in der Sonde.

Für die isokinetische Staubprobenentnahme bei konischen Entnahmesonden fand W a l t e r [45, 46] , daß je nach Sondenform sein muß

$$v_S = (1,5 \text{ bis } 2,0) v_H .$$

Für die Staubprobenentnahme wurde eine schlanke, konische Sondenform, Bild 15, gewählt und im Mittel eine Gasgeschwindigkeit in der Sonde von

$$v_S = 1,4 \cdot v_H \text{ eingestellt.}$$

Vor Beginn der Flugstaubprobenentnahme wurde an den Entnahmestellen, Bild 13, der dynamische Druck mit einer Zylindersonde gemessen, so daß daraus mit Hilfe von Nomo-grammen die erforderlichen Absaugemengen (l/min) ermit-telt werden konnten.

Während der Versuche wurde die Gasgeschwindigkeit im Rauchgaskanal vor dem Luvo durch die Öffnungen IV und V, Bild 13, mit der Zylindersonde kontrolliert.

Die anfallenden Staubproben wurden gewogen und einzeln im analytischen Labor chemisch untersucht.

Schlackenproben

Von jedem Schlackenwagen mit einem Inhalt von $0,5 \text{ m}^3$ wurden drei Proben genommen. Aus den am Versuchstag anfallenden Schlackenproben wurde im Kesselhauslabor das nasse und trockene Schüttgewicht bestimmt, um aus dem gemessenen nassen Schlackenvolumen das trockene Schlackengewicht errechnen zu können.

Die den Schlackenproben entnommene Mischprobe wurde im analyt. Labor untersucht.

Rauchgasanalysen hinter dem Saugzug

Vor Versuchsbeginn wurde der Nullpunkt des Sauerstoff-Analysators eingestellt und die Anzeige des Gerätes mit Eichgas kontrolliert. Während der Versuche wurden Vergleichsmessungen mit dem Orsat-Apparat durchgeführt.

Der Nullpunkt des Ultragas-3-Gerätes zur Schwefeldioxid-Bestimmung wurde vor Beginn und nach Beendigung des Versuchs überprüft. Die Anzeige des Gerätes wurde mit Eichgas kontrolliert; die Kontrolle des Eichgases erfolgte mit der Jod-Thiosulfat-Methode. Während der Versuche wurde die Geräteanzeige mit Hilfe von Rauchgasproben überprüft, deren SO_2 -Gehalt durch Titration bestimmt wurde.

Die Meßdauer mit dem Ultragas-3-Gerät erstreckte sich über den Zeitraum der Flugstaub-Probenentnahme vor dem Luvo.

Vor Beginn der Versuche wurden ferner die Filter der beiden Geräte ausgeblasen, bzw. erneuert.

3.3.2. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat oberhalb der Brennebene (Stelle "A") bei Kohlenstaubfeuerung

Additiv und Kohle

Weißkalkhydrat der Steedener Kalksteinwerke und Dolomitmalkhydrat der Rheinischen Kalksteinwerke, Wülfrath, wurden in Papiersäcken zu 40 kg waggonweise angeliefert und bei etwa 30 °C trocken gelagert.

Eine Stunde vor Beginn der Additivdosierung wurden die Einblaselanzen montiert und mit dem Einblasen der Förderluft für das Additiv in den Kessel begonnen, um Fehlmessungen bei der Geschwindigkeitsmessung der Rauchgase vor dem Luvo zu vermeiden.

Die Dosiergeräte waren zu Beginn der Versuche bis zum Abdecksieb, Bild 17, gefüllt. Mit Beginn der Dosierung wurde der Inhalt eines Sackes Additiv auf das Abdecksieb gehäuft und das Additiv mit einem Spatel durch das Sieb gestrichen. Waren die Dosiergeräte gerade wieder bis zum Abdecksieb gefüllt, so wurde dieser Zeitpunkt notiert und der nächste Sack mit Additiv aufgegeben. Aus der Zeitdauer für den Verbrauch eines Sackes Additiv konnte die je Zeiteinheit dosierte Additivmenge exakt bestimmt werden.

Während der Versuche wurden den Dosiergeräten Proben entnommen; die Einzelproben eines Versuchstages wurden zu einer Sammelprobe zusammengefaßt. Diese Sammelproben wurden einzeln - oder nach Zusammenfassen der Proben mehrerer Versuchstage zu einer Mischprobe - im analyt. Labor und im Staublabor untersucht.

Die Kohlenproben wurden vom Kohlenstaubbunker des Kessels gezogen. Aus den Einzelproben über den Zeitraum von zwei Stunden wurde eine Mischprobe hergestellt.

Bei einer Versuchsdauer von etwa sechs Stunden ergaben sich je Versuchstag drei Mischproben, die einzeln im analyt. Labor untersucht wurden, um Schwankungen des Schwefelgehaltes der Kohle während des Versuches erkennen zu können.

Flugstaub-Probenentnahme

Die Teilstromabsaugung vor dem Luvo wurde 1/2 Stunde nach Beginn der Additivdosierung eingeschaltet und erfolgte von jetzt an bis zur Beendigung der Additivzugabe.

Die Vorbereitungen und die Durchführung der Absaugung, sowie die Behandlung der Staubproben wurden gegenüber der 1. Versuchsreihe nicht verändert; es gelten hierfür die Ausführungen des Abschnitts 3.3.1.

Schlackenproben

Siehe Abschnitt 3.3.1.

Rauchgasanalysen hinter dem Saugzug

Nach der Säuberung der Ansaugfilter und der Eichung der Meßgeräte wurde mit den Messungen begonnen.

Blieben die Anzeige des Sauerstoff- und des Schwefeldioxid-Schreibers während einer Stunde konstant, dann wurde mit der Additiv-Zugabe begonnen.

Nach Abstellen der Additiv-Dosierung wurden der SO_2 - und O_2 -Gehalt der Rauchgase noch eine weitere Stunde gemessen.

Im übrigen gelten die Angaben im Abschnitt 3.3.1.

3.3.3. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle B) bei Kohlenstaubfeuerung

Diese Versuche sind ein Teil der Einblaseversuche oberhalb der Brennebene.

Für die Durchführung der Versuche gelten deshalb die Ausführungen im Abschnitt 3.3.2.

3.3.4. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennebene (Stelle "A") bei Ölfeuerung

Additiv und Öl

Die Lagerung, Dosierung und Probenahme des Additivs erfolgte entsprechend den Einblaseversuchen bei Kohlenstaubfeuerung, Abschnitt 3.3.2.

Die Ölproben wurden jede halbe Stunde an der Kessel-Leitung hinter dem Ringkolbenzähler, Bild 23, entnommen. Die aus den Einzelproben des Versuchstages gezogene Mischprobe wurde im analyt. Labor untersucht.

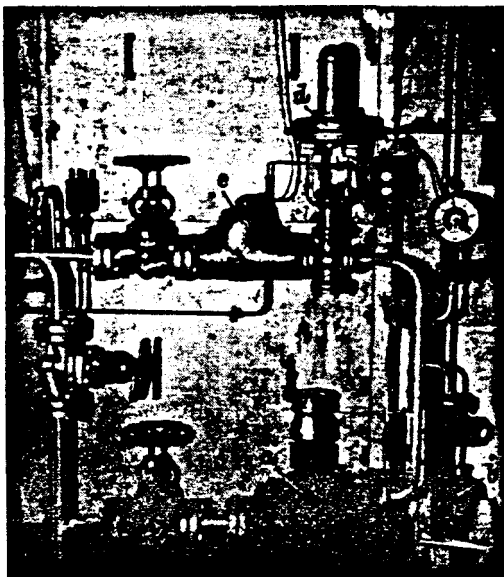


Bild 23. Ölmeßstand am Versuchskessel.

- a Ringkolbenzähler
- b Ölproben-Entnahme
- c Öldruck-Anzeige
- d Druckregler
- e Öltemperatur-Meßstelle

Flugstaub-Probenentnahme

Vor Beginn der Flugstaubprobenentnahme wurde wie bei den seitherigen Versuchen an den Entnahmestellen der dynamische Druck mit einer Zylindersonde gemessen und daraus mit Hilfe von Nomogrammen die erforderlichen Absaugemengen ermittelt.

Die geringeren Staubkonzentrationen im Rauchgas wegen des Fehlens der Flugasche erforderten den Einbau von Sonden mit größerer Ansaugöffnung, Bild 20, um während des Versuchs eine für chem. Analysen ausreichende Probenmenge zu erhalten.

Dadurch ergab sich ein günstigeres Verhältnis des Teilstrom-Querschnitts zum Sondenquerschnitt, Gleichung (35). So wurde im Mittel eine Gasgeschwindigkeit in der Sonde von

$$v_S = 1,3 \cdot v_H$$

eingehalten.

Die Teilstromabsaugung vor dem Luvo wurde 30 min nach Beginn der Additivdosierung eingeschaltet und erfolgte von jetzt an bis zur Beendigung der Additivzugabe.

Die sechs Einzelproben wurden zu einer Probe vereinigt; die Untersuchung der Probe erfolgte im analyt. Labor.

Rauchgasanalysen hinter dem Saugzug

Vor Versuchsbeginn wurden der Nullpunkt des O₂- und des CO₂-Analysators eingestellt und die Anzeige der Geräte mit Eichgas kontrolliert. Während der Versuche wurden Vergleichsmessungen mit dem Orsat-Apparat durchgeführt.

Der Nullpunkt des Ultragas-3-Gerätes zur SO_2 -Bestimmung wurde vor Versuchsbeginn und nach dem Versuch überprüft. Die Eichung des Gerätes erfolgte mit Rauchgas durch Parallel-Messungen nach der Jod-Thiosulfat-Methode, Bild 22.

Nach dem Auswechseln der Glaswattfilter der beiden Entnahmesonden und der Eichung der Geräte wurde mit den Messungen begonnen.

Blieben die Anzeigen des O_2 -, CO_2 - und SO_2 -Schreibers während einer Stunde konstant, dann wurde mit der Additivzugabe begonnen.

Während der Versuche wurden SO_2 -Vergleichsmessungen nach der Jod-Thiosulfat-Methode durchgeführt; dabei wurden je nach der SO_2 -Konzentration im Rauchgas 15 bis 20 l Rauchgas innerhalb von 10 bis 15 min durch die Frittenwaschflaschen gesaugt.

Nach Abstellen der Additiv-Dosierung wurden die Rauchgas-Werte noch eine weitere Stunde gemessen.

4. E r g e b n i s s e d e r K e s s e l v e r s u c h e

4.1. Versuchsauswertung

4.1.1. Zugabe von Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub

Die Betriebsdaten des Kessels, die Brennstoffwerte und die Meßergebnisse der 1. Versuchsreihe sind in Tafel 7 zusammengefaßt.

Die Versuchszeit, Spalte 3, bezeichnet den Zeitraum der Staubprobenentnahme vor dem Luvo, für den auch die Auswertung der Diagramme erfolgte.

Die stündlich verfeuerte Kohlenmenge \dot{M}_K , Spalte 8, ergibt sich aus der Beziehung

$$\dot{M}_K = \frac{\dot{M}_D \frac{H_u^*}{H_u}}{\gamma_D} \quad (37)$$

Dabei bedeuten:

- \dot{M}_D stündlich erzeugte Dampfmenge (kg/h), Spalte 5
- H_u unterer Heizwert der Kohle (kcal/kg), Spalte 9
- H_u^* Normheizwert $\hat{=} 7000$ kcal/kg
- γ_D Mittelwert der Verdampfungsziffer des Versuchskessels, bezogen auf Normheizwert $\hat{=} 10,15$ kg/kg.

Der theoretische SO₂-Gehalt der trockenen Rauchgase hinter dem Saugzug während des Versuchs, Spalte 13, ergibt sich aus

$$SO_{2_{th}} = \frac{SO_{2_{max}}}{1 + (\lambda - 1) V_{L_{min}} / V_{Rg_{min}}} \quad (38) .$$

Tafel 7. Kesseldaten und Versuchsergebnisse bei Zumischung von Weißkalkhydrat zur Kohle (Versuchsreihe 1).

Versuch Nr.	Datum (1964)	Versuchszeit	Zusatz an Weißkalkhydrat	Dampferzeugung	Dampf Temperatur	Dampfdruck	verfeuerte Kohle	unterer Heizwert H_u	Schwefelgehalt der Kohle	O ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Luftverhältnis λ nach Saugzug	theor. SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	gemessener SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Schwefeleinbindung	Zugabe an Gesamt-CaO bezogen auf stöchiometr. Menge zur Bildung von CaSO ₄	Rauchgastemperatur in der Brennebene	Verweilzeit der Rauchgase zwischen Brenner und Luvo
			kg/h	t/h	°C	ata	t/h	kcal/kg	%	Vol.-%		g/Nm ³	g/Nm ³	%	-fach	°C	s
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	30.6.	6.00-15.00	--	51,0	474	114	4,97	7080	1,32	10,0	1,88	1,82	1,77	2,7	--	1160	4,2
2	2.7.	10.30-16.20	103,2	49,1	478	116	4,68	7225	1,19	8,95	1,72	1,76	1,74	1,1	0,76	1400	4,2
3	3.7.	10.30-15.30	--	50,8	476	115	4,90	7160	1,21	8,3	1,63	1,90	1,82	4,2	--	1150	4,6
4	8.7.	10.05-16.15	96,0	45,0	478	114	4,34	7160	1,36	9,6	1,82	1,94	1,69	12,9	0,66	1450	4,2
5	9.7.	10.10-16.20	120,0	51,0	479	114	4,87	7220	1,40	8,5	1,66	2,17	1,93	11,0	0,72	1360	4,1
6	14.7.	8.45-15.10	182,0	44,4	482	114	4,13	7415	1,45	9,55	1,81	2,02	1,64	18,8	1,25	1500	4,1
7	15.7.	8.40-15.05	164,0	45,8	485	114	4,35	7260	1,41	10,15	1,91	1,89	1,64	13,2	1,10	1300	4,4
8	24.7.	8.15-14.40	--	47,4	471	114	4,43	7370	1,48	10,9	2,04	1,83	1,73	5,5	--	1170	4,6
9	13.8.	9.00-15.30	240,0	42,1	480	116	4,16	6980	1,35	10,2	1,91	1,91	1,36	28,8	1,77	1400	4,8
10	14.8.	9.00-15.00	280,0	41,8	480	116	4,28	6750	1,42	10,8	2,02	1,96	1,55	20,9	1,91	1290	4,9
11	19.8.	9.25-15.50	370,0	41,8	482	116	4,00	7205	1,38	8,85	1,71	2,08	1,60	23,1	2,78	1480	4,9
12	20.8.	9.10-15.35	420,0	42,1	485	115	4,05	7165	1,36	10,0	1,88	1,87	1,43	23,5	3,16	1400	4,5
13	25.8.	9.00-14.55	432,0	41,8	483	116	4,20	6890	1,53	9,7	1,83	2,29	1,48	35,4	2,84	1380	4,6
14	26.8.	8.40-14.35	500,0	40,3	484	116	3,82	7270	1,35	10,7	2,00	1,73	1,40	19,1	4,10	1370	5,0
15	3.9.	8.30-14.55	--	42,7	480	115	4,09	7200	1,53	9,8	1,85	2,13	1,99	6,6	--	1180	4,8

Die maximal mögliche SO_2 -Konzentration bei stöchiom. Verbrennung erhält man aus

$$\text{SO}_2_{\max} = \frac{2 \cdot s}{V_{\text{Rg}_{\min}}} \quad \text{g/Nm}^3 \quad (39).$$

Das Mindestluftvolumen $V_{\text{L}_{\min}}$ und das Mindestrauchgasvolumen $V_{\text{Rg}_{\min}}$ wurden mit den Gleichungen (19), (20) und (21) bestimmt.

Die erzielte mittlere Schwefeleinbindung während der Versuchszeit, Spalte 15, ergibt sich aus

$$\eta_{\text{SO}_2} = \frac{\text{SO}_2_{\text{th}} - \text{SO}_2_{\text{gem}}}{\text{SO}_2_{\text{th}}} \cdot 100 \quad \% \quad (40).$$

Die Analysenwerte des Entschweflers Weißkalkhydrat für die 1. Versuchsreihe zeigt Tafel 8.

Damit ergibt sich das stöchiometrische Verhältnis y , Spalte 16 der Tafel 7, des zugesetzten Calciumoxids zur eingebrachten Schwefelmenge aus

$$y = \frac{\dot{M}_E \cdot f_{\text{CaO}}}{\dot{M}_K \cdot s \cdot y_{\text{CaO}}^*} \quad (41)$$

mit den Bedeutungen

- f_{CaO} CaO-Anteil des Entschweflers (Gew.%),
Zeile 1 der Tafel 8
- \dot{M}_E Massenstrom des Entschweflers (kg/h),
Spalte 4 der Tafel 7
- \dot{M}_K stündlich verfeuerte Kohlenmenge (kg/h),
Spalte 8 der Tafel 7
- s Schwefelanteil des Brennstoffes (Gew.%),
Spalte 10 der Tafel 7
- y_{CaO}^* stöchiom. Zugabe an CaO zur Bildung von $\text{CaSO}_4 \hat{=} 1,75 \text{ kg CaO/kg Schwefel}$.

Tafel 8. Analysenwerte von Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der 1. Versuchsreihe.

Probe Nr.		1	2	3	4
1) Chem. Analyse					
Gesamt-CaO	%	71,5	72,0	72,6	74,0
freies CaO	%	65,8	49,0	51,8	73,0
Gesamt-Mg	%	-	0,66	0,37	<0,01
Fe_2O_3	%	0,18	0,26	0,23	0,23
Na_2O	%	0,046	0,018	0,016	0,033
K_2O	%	0,063	0,075	0,081	0,074
CO_2	%	3,12	1,81	0,71	0,98
2) spektrograph. Übersichtsanalyse					
Hauptmenge		Ca	Ca	Ca	Ca
Nebenmenge		-	Mg	Mg	-
geringe Menge		Al, Fe, Mg, Mn, Si	Al, Fe, Mn, Si	Al, Fe, Mn, Si	Mn, Si
Spuren		Cu	Cu, Ni	Cu, Ni	Al, Cu
Glühverlust bei 1000 °C		-	-	-	24,8 %
<p>Erklärung:</p> <p>Probe 1: Entschwefler für Versuche Nr. 2,4,5</p> <p>Probe 2: Entschwefler für Versuche Nr. 6 und 7</p> <p>Probe 3: Entschwefler für Versuche Nr. 9,10,11,12</p> <p>Probe 4: Entschwefler für Versuche Nr. 13 und 14</p>					

4.1.2. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalk-
Hydrat oberhalb der Brennebene (Stelle "A")
bei Kohlenstaubfeuerung

Die Kesseldaten, Brennstoffwerte und Meßergebnisse der 2. Versuchsreihe sind in Tafel 9 zusammengestellt.

Die Versuchszeit, Spalte 3, bezeichnet den Zeitraum der Additivzugabe.

Die stündlich verfeuerte Kohlenmenge \dot{M}_K , Spalte 10, wurde mit Gleichung (37) ermittelt.

Im Gegensatz zur 1. Versuchsreihe wurde die Schwefel-Einbindung η_{SO_2} , Spalte 17, nicht mit Gleichung (40)

bestimmt, sondern als Bezugswert der "theoretisch meßbare SO_2 -Gehalt der Rauchgase $SO_{2\text{gem}}^*$ " eingesetzt. Das heißt:

Bereits eine Stunde vor Beginn der Additiv-Zugabe wurde der SO_2 -Gehalt der Rauchgase hinter Saugzug gemessen. Dieser Wert, korrigiert mit dem mittleren O_2 -Gehalt der Rauchgase während der Zugabe des Entschweflers, wäre während des Versuchs gemessen worden, wenn kein Additiv zugesetzt würde, und wird als "theoretisch meßbarer SO_2 -Gehalt der Rauchgase $SO_{2\text{gem}}^*$ " bezeichnet.

Dadurch werden systematische Fehler, die in der Messung des SO_2 -Gehalts der Rauchgase enthalten sein können, ausgeschlossen, und ferner nur die interessierende zusätzliche Schwefeleinbindung durch das Additiv, nicht jedoch die SO_2 -Einbindung durch die Flugasche selbst, erfaßt.

Tafel 9. Kesseldaten und Versuchsergebnisse der Additiv-Einblaseversuche bei Kohlenstaubfeuerung (Versuchsreihe 2).

Versuch Nr.	Datum (1965)	Versuchszeit	Additiv			Dampfzeugung	Dampf-temperatur	Dampfdruck	verfeuerte Kohle	unterer Heizwert H _u	Schwefelgehalt der Kohle	O ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Luftverhältnis λ nach Saugzug	theor. meßbarer SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug ohne Additivzugabe	Gemessener SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Schwefeleinbindung $\frac{15-16}{15} \cdot 100$	Zugabe an Gesamt-CaO bzw. CaO-MgO bezogen auf stöch. Menge zur Bildung von CaSO ₄ bzw. CaSO ₄ ·MgSO ₄	Rauchgastemperatur in der Einblaseebene	Verweilzeit der Rauchgase zwischen Einblasestelle und Luvo
			Art K = Kalkhydrat D = Dolomithydrat	Zugabe	an der Stelle														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
16	10.2.	8.30-16.00	K	181,2	A	42,8	470	111	4,16	7090	1,33	10,85	2,04	1,65	1,20	27,3	1,35	960	4,2
17	11.2	10.15-15.30	K	190,5	A	41,7	478	111	4,01	7175	1,37	9,10	1,74	2,02	1,19	41,1	1,44	1010	4,6
18	12.2.	10.25-15.45	K	105,0	A	42,2	482	112	4,04	7200	1,35	8,35	1,64	2,14	1,49	30,4	0,80	1010	4,5
19	19.2.	9.30-15.15	K	313,0	A	41,8	472	113	4,03	7155	1,32	8,80	1,70	2,02	1,15	43,1	2,45	965	4,4
20	22.2.	12.30-14.30	K	314,8	A	42,1	466	113	4,05	7167	1,24	7,80	1,57	2,05	1,17	42,9	2,61	970	5,1
21	25.2.	10.00-16.00	D	396,5	A	42,1	469	112	4,11	7068	1,34	9,05	1,73	1,96	1,15	41,3	3,69	945	4,6
22	26.2.	9.00-14.30	D	327,2	A	40,8	471	111	3,93	7154	1,34	8,45	1,65	1,96	1,20	38,8	3,19	980	4,7
23	2.3.	11.30-16.00	D	320,0	A	41,4	473	111	4,04	7070	1,31	7,95	1,59	2,10	1,24	41,0	3,10	1000	5,1
24	3.3.	11.00-15.30	D	320,0	A	40,6	471	111	3,87	7232	1,36	8,90	1,71	2,15	1,33	38,1	3,12	960	5,2
25	9.3.	9.45-15.15	D	181,8	A	42,0	468	112	4,10	7070	1,35	10,5	1,97	1,71	1,47	14,0	1,68	925	4,5
26	10.3.	9.30-15.45	D	96,0	A	41,4	470	112	4,03	7077	1,32	8,45	1,65	1,98	1,72	13,1	0,92	970	4,7
27	11.3.	8.40-16.45	D	190,0	A	41,7	480	112	4,08	7047	1,32	8,00	1,60	2,09	1,60	23,4	1,80	1030	4,5
28	12.3.	10.15-15.30	K	364,0	A	42,2	472	112	4,06	7170	1,32	7,30	1,52	2,18	1,01	53,7	2,82	1000	4,9
29	23.4.	10.00-15.10	K	356,1	A	53,5	474	112	5,12	7203	1,33	8,75	1,69	2,11	1,34	36,5	2,19	1010	3,4
30	26.4.	11.50-18.40	D	351,2	A	52,7	474	113	5,10	7131	1,32	7,00	1,48	2,35	1,58	32,8	2,68	1015	3,7
31	27.4.	11.40-18.50	K	340,5	A	52,7	478	112	5,11	7110	1,36	7,25	1,51	2,13	1,40	34,3	2,03	1040	3,4
32	9.4.	9.55-15.50	D	351,5	B	52,4	469	112	5,12	7060	1,28	8,45	1,65	1,82	1,40	23,1	2,74	835	2,5
33	13.4.	10.10-15.40	D	341,8	B	52,3	476	113	5,00	7263	1,29	7,95	1,59	1,99	1,54	22,6	2,72	885	2,3
34	14.4.	10.15-15.20	K	393,4	B	54,4	470	113	5,22	7184	1,36	7,95	1,59	1,90	1,63	14,2	2,31	870	2,2
35	15.4.	10.00-15.15	D	342,9	B	41,9	475	112	4,00	7263	1,30	10,10	1,90	1,62	1,37	15,4	3,38	805	2,9
36	20.4.	12.00-17.20	K	367,7	B	41,9	474	112	4,00	7218	1,35	8,65	1,68	1,75	1,46	16,6	2,85	810	3,3

Für die nur durch das Additiv erzielte Schwefeldioxid-Einbindung gilt dann:

$$\eta_{\text{SO}_2} = \frac{\text{SO}_2^*_{\text{gem}} - \text{SO}_2_{\text{gem}}}{\text{SO}_2^*_{\text{gem}}} \cdot 100 \quad \% \quad (42).$$

Die Analysenwerte des Entschweflers Weißkalkhydrat für die 2. Versuchsreihe zeigt Tafel 10, die Werte des Dolomitkalkhydrats sind in Tafel 11 zusammengestellt.

Für die Versuche mit Weißkalkhydrat gilt für die Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses y , Spalte 18 der Tafel 9, die Gleichung (47), und entsprechend für die Versuche mit Dolomitkalkhydrat

$$y = \frac{\dot{M}_E f_{\text{CaO}\cdot\text{MgO}}}{\dot{M}_K s y^*_{\text{CaO}\cdot\text{MgO}}} \quad (41a).$$

Dabei bedeuten:

- $f_{\text{CaO}\cdot\text{MgO}}$ CaO·MgO-Anteil des Entschweflers (Gew.%),
Zeile 1 und 3 der Tafel 11
- $y^*_{\text{CaO}\cdot\text{MgO}}$ stöchiom. Zugabe an CaO·MgO zur Bildung
von $\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \triangleq 1,5 \text{ kg CaO}\cdot\text{MgO}/\text{kg Schwefel}$.

4.1.3. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat im Querzug des Kessels (Stelle "B") bei Kohlenstaubfeuerung

Die Ergebnisse der Einblaseversuche an der Stelle B, Versuche Nr. 32 bis 36, sind ebenfalls in der Tafel 9 aufgeführt.

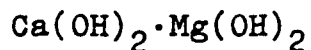
Für die Auswertung der Meßdaten gelten die Angaben im Abschnitt 4.1.2.

Die Additiv-Analysen zeigt Tafel 12.

Tafel 10. Analysenwerte von Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der 2. Versuchsreihe, Einblasestelle A.

Probe Nr.		5	6	7
1) Chem. Analyse				
Gesamt-CaO	%	72,8	72,6	72,8
freies CaO	%	53,2	69,6	70,3
Gesamt-MgO	%	0,52	0,53	0,70
Fe_2O_3	%	0,21	0,18	0,22
Na_2O	%	0,048	0,02	0,02
K_2O	%	0,078	0,063	0,067
CO_2	%	0,52	1,68	0,54
2) spektrograph. Übersichts-Analyse				
Hauptmenge		Ca	Ca	Ca
Nebenumenge		-	Mg	Mg
geringe Menge		Al, Mg, Fe	Fe, Mn, Si, Sr	Fe, Mn, Si, Sr
Spuren		Mn, Si	Al, Ni, Cu, Na	Al, Ni, Cu, Na
Glühverlust bei 1000 °C		25,0 %	25,6 %	24,7 %
Erklärung:				
Probe 5: Entschwefler für Versuche Nr. 16, 17, 18, 19, 20				
Probe 6: Entschwefler für Versuch Nr. 28				
Probe 7: Entschwefler für Versuche Nr. 29 und 31				

Tafel 11. Analysenwerte von Dolomitmalkhydrat



der 2. Versuchsreihe, Einblasestelle A.

Probe Nr.		8	9	10
1) Chem. Analyse				
Gesamt-CaO	%	45,5	44,9	44,9
freies CaO	%	20,8	25,6	34,6
Gesamt-MgO	%	31,5	31,75	32,1
Fe ₂ O ₃	%	0,37	0,56	0,52
Na ₂ O	%	0,24	0,24	0,05
K ₂ O	%	0,14	0,13	0,10
CO ₂	%	3,83	4,80	4,01
2) spektrograph. Übersichts-Analyse				
Hauptmenge		Ca, Mg	Ca, Mg	Mg
Nebenumenge		-	-	Ca
geringe Menge		Fe, Mn, Si	Fe, Mn, Si	Fe, Si, Sr
Spuren		Al, B, Cu, Na, Ni, Pb	Al, Cu, Na, Pb	B, Al, Ni, Pb, Cu, Mn, Na
Glühverlust bei 1000 °C		18,4 %	18,8 %	18,4 %
Erklärung:				
Probe 8: Entschwefler für Versuche Nr. 21, 22, 23, 24				
Probe 9: Entschwefler für Versuche Nr. 25, 26, 27				
Probe 10: Entschwefler für Versuch Nr. 30				

Tafel 12. Analysenwerte von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat der 2. Versuchsreihe, Einblasestelle B.

Probe Nr.		11	12	13	14
1) Chem. Analyse					
Gesamt-CaO	%	72,9	73,3	45,0	44,9
freies CaO	%	69,5	69,6	34,3	32,1
Gesamt-MgO	%	0,95	0,81	31,6	31,6
Fe ₂ O ₃	%	0,23	0,22	0,52	0,53
Na ₂ O	%	0,024	0,023	0,045	0,053
K ₂ O	%	0,063	0,07	0,10	0,10
CO ₂	%	0,63	0,55	4,02	4,67
2) spektrograph. Übersichtsanalyse					
Hauptmenge		Ca	Ca	Mg	Mg
Nebenmenge		Mg	Mg	Ca	Ca
geringe Menge		Fe, Mn, Si	Fe, Mn, Si	Fe, Mn, Si, B	Fe, Mn, Si
Spuren		Al, Cu, Na	Al, Cu, Na	Al, Cu, Na, Pb	Al, B, Cu, Na
Glühverlust bei 1000 °C		24,7 %	24,4 %	18,7 %	18,9 %
<p>Erklärung:</p> <p>Probe 11: Entschwefler für Versuch Nr. 34</p> <p>Probe 12: Entschwefler für Versuch Nr. 36</p> <p>Probe 13: Entschwefler für Versuche Nr. 32 und 33</p> <p>Probe 14: Entschwefler für Versuch Nr. 35</p>					

4.1.4. Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat oberhalb der Brennebene (Stelle "A") bei Ölfeuerung

Die Werte der 3. Versuchsreihe sind in Tafel 13 zusammengefaßt.

Die Versuchszeit, Spalte 3, bezeichnet den Zeitraum der Additivzugabe.

Die stündlich verfeuerte Ölmenge, Spalte 9, ergibt sich aus

$$\dot{M}_{\text{Öl}} = \dot{V}_{\text{Öl}} \varrho_{\text{Öl}} \quad \text{kg/h}$$

mit $\dot{V}_{\text{Öl}}$ = stündlicher Volumenstrom des Öls (l/h),
ermittelt aus der Anzeige des Ringkolbenzählers,

und $\varrho_{\text{Öl}}$ = Dichte des Öls (kg/l), entsprechend der Öltemperatur im Zähler (120 bis 130 °C).

Die mittlere Schwefeleinbindung η_{SO_2} während des Versuchs, Spalte 16, wurde mit Gleichung (42) bestimmt.

Für die Bestimmung des stöchiometr. Verhältnisses y , Spalte 17, gelten die Ausführungen des Abschnitts 4.1.2. Die hierzu erforderlichen Analysenwerte des Weißkalkhydrats und Dolomitkalkhydrats sind in Tafel 14 und Tafel 15 angegeben.

Tafel 13. Kesseldaten und Versuchsergebnisse der Additiv-Einblaseversuche bei Ölföuerung (Versuchsreihe 3).

Versuch Nr.	Datum (1965/66)	Versuchszeit	Additiv		Dampferzeugung	Dampf Temperatur	Dampfdruck	verfeuerte Ölmenge	Schwefelgehalt des Öls	O ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	CO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Luftverhältnis λ nach Saugzug	theor. meßbarer SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug ohne Additivzugabe	Gemessener SO ₂ -Gehalt der Rauchgase nach Saugzug	Schwefeleinbindung $\frac{14-15}{14} \cdot 100$	Zugabe an Gesamt-CaO bzw. CaO-MGO bezogen auf stöchi. Menge zur Bildung von CaSO ₄ bzw. CaSO ₄ ·MgSO ₄	Rauchgastemperatur in der Einblaseebene	Verweilzeit der Rauchgase zwischen Einblasestelle und Luvo
			Art K = Kalkhydrat D = Dolomithydrat	Zugabe														
				kg/h	t/h	°C	ata	kg/h	%	Vol.%	Vol.%		g/Nm ³	g/Nm ³	%	-fach	°C	s
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
37	12.11.	10.45-14.15	K	226,0	47,9	475	113	3252	1,40	5,3	11,6	1,33	2,08	0,89	57,2	2,06	935	4,9
38	16.11.	11.00-15.30	K	226,0	48,8	480	113	3345	1,31	6,2	11,1	1,39	1,79	0,644	64,0	2,15	1000	4,4
39	18.11.	11.00-14.45	K	312,0	48,3	481	111	3249	1,24	5,5	11,4	1,34	1,71	0,44	74,3	3,23	1000	4,6
40	23.11.	11.00-15.30	K	107,0	49,2	482	113	3250	1,14	5,3	11,3	1,34	1,66	0,97	41,6	1,22	975	4,8
41	26.11.	8.30-13.15	K	101,0	41,7	458	113	2642	1,04	6,4	11,0	1,40	1,30	0,69	47,7	1,54	885	6,2
42	30.11.	12.00-16.10	K	96,0	40,8	460	111	2734	0,96	6,0	11,0	1,39	1,24	0,66	46,8	1,55	925	6,1
43	1.12.	10.15-14.30	K	172,0	41,9	464	111	2758	1,00	6,0	11,1	1,38	1,32	0,46	65,2	2,62	930	5,8
44	2.12.	11.00-14.30	K	293,0	41,5	465	111	2778	1,30	5,9	11,1	1,38	1,74	0,42	75,9	3,40	955	5,9
45	3.12.	10.15-13.45	K	320,0	41,8	465	112	2792	1,355	6,2	11,1	1,39	1,83	0,376	79,3	3,55	965	5,7
46	13.1.	10.30-14.50	K	264,0	48,4	473	110	3346	1,10	5,4	11,5	1,33	1,424	0,336	76,4	2,98	965	4,6
47	14.1.	9.30-13.40	K	173,0	48,8	470	111	3378	1,10	6,1	11,0	1,39	1,34	0,528	60,6	1,94	975	4,6
48	19.1.	10.00-15.00	K	81,6	48,7	471	109	3419	1,02	5,4	11,5	1,33	1,42	0,842	40,7	0,97	965	4,9
49	20.1.	10.30-14.45	D	75,4	48,4	476	108	3380	0,794	5,7	11,1	1,37	1,108	0,75	32,7	1,39	985	4,6
50	21.1.	10.00-14.20	D	73,8	48,7	480	112	3345	0,745	6,0	11,0	1,39	0,928	0,66	29,0	1,48	975	4,8
51	25.1.	10.45-15.15	D	160,0	48,9	473	110	3345	0,74	5,6	11,3	1,35	1,11	0,50	55,0	3,23	975	4,6
52	26.1.	11.00-15.25	D	262,5	47,6	476	111	3341	1,32	--	11,0	1,40	1,71	0,765	55,1	2,96	995	4,6
53	27.1.	10.00-15.30	D	264,0	47,0	502	110	3359	1,30	5,8	11,3	1,37	1,68	0,932	44,5	3,00	1020	4,5
54	28.1.	10.00-14.00	K	300,0	47,9	470	111	3378	1,27	6,0	11,1	1,38	1,724	0,374	77,5	2,88	1020	4,6
55	1.2.	11.15-15.20	K	301,4	49,1	458	112	3309	0,99	5,5	11,3	1,34	1,404	0,33	76,5	3,80	1010	4,9

Tafel 14. Analysenwerte von Weißkalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$
der 3. Versuchsreihe.

Probe Nr.		15	16	17	18
1) Chem. Analyse					
Gesamt-CaO	%	72,8	73,4	72,7	72,2
freies CaO	%	69,2	70,6	66,9	67,4
Gesamt-MgO	%	0,60	0,67	0,56	1,00
Fe_2O_3	%	0,20	0,20	0,17	0,20
SiO_2	%	0,30	0,30	0,02	0,01
Al_2O_3	%	0,26	0,40	0,17	0,25
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	%	0,09	0,07	0,07	0,08
CO_2	%	1,50	1,48	1,63	1,36
2) spektrograph. Übersichts-Analyse					
Hauptmenge		Ca	Ca	Ca	Ca
Nebenumenge		-	-	-	-
geringe Menge		Mg, Mn, Fe, Si	Fe, Mg, Mn, Si, Sr	Fe, Mg, Mn, Si	Fe, Mg, Mn, Si
Spuren		Al, Cu, Na	Al, Cu, Na, K	Al, Cu, Sr	Al, Cu, K, Na, Sr
Glühverlust bei 1000 °C		25,0 %	24,9 %	25,3 %	25,9 %
Erklärung:					
Probe 15: Entschwefler für Versuche Nr. 37, 38, 39					
Probe 16: Entschwefler für Versuche Nr. 40 bis 45					
Probe 17: Entschwefler für Versuche Nr. 46, 47, 48					
Probe 18: Entschwefler für Versuche Nr. 54 und 55					

Probe Nr.		19	20
1) Chem. Analyse			
Gesamt-CaO	%	43,5	43,5
freies CaO	%	32,2	32,2
Gesamt-MgO	%	31,0	31,2
Fe ₂ O ₃	%	0,45	0,42
SiO ₂	%	0,50	0,62
Al ₂ O ₃	%	2,50	2,70
Na ₂ O+K ₂ O	%	0,14	0,14
CO ₂	%	4,13	4,08
2) spektrograph. Übersichtsanalyse			
Hauptmenge		Ca, Mg	Ca, Mg
Nebenumenge		-	-
geringe Menge		Fe, Mn, Si	Fe, Mn, Si
Spuren		Al, B, Cu, Sr	Al, B, Cu, K, Na, Pb, Sr
Glühverlust bei 1000 °C		10,8 %	21,7 %
<p>Erklärung:</p> <p>Probe 19: Entschwefler für Versuche Nr. 49 und 50</p> <p>Probe 20: Entschwefler für Versuche Nr. 51, 52, 53</p>			

4.2. Diskussion der Versuchsergebnisse

4.2.1. Die erzielten Schwefeleinbindungen in Abhängigkeit von den zugegebenen Additivmengen

Zunächst werden die aus den Rauchgasanalysen hinter dem Saugzuggebläse ermittelten Schwefeleinbindungen in Abhängigkeit von den zugegebenen Entschweflermengen graphisch dargestellt, um einen Überblick über die erzielten SO_2 -Einbindungen der verschiedenen Versuchsreihen zu erhalten.

Die Einflüsse, die zu den Verminderungen, Steigerungen oder Streuungen der Werte führten, werden dann in den folgenden Abschnitten behandelt.

In Bild 24 sind die erreichten Schwefeleinbindungen der 1. Versuchsreihe, Spalte 15 der Tafel 7, in Abhängigkeit vom Vielfachen der stöchiometr. Menge an Calciumoxid, Spalte 16 der Tafel 7, graphisch aufgetragen.

Es ist zu ersehen, daß bei Zumischung des Entschweflers Weißkalkhydrat zum Kohlenstaub nur eine geringe SO_2 -Einbindung zu erreichen ist, selbst wenn die Additivmenge auf das Vierfache der stöchiometrisch erforderlichen Menge gesteigert wird.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß in der Darstellung der Anteil der Schwefeleinbindung durch die Flugasche mit enthalten ist. Die Schwefeleinbindung durch die Flugasche wurde durch "Null-Versuche" (Versuche Nr. 1,3, 8,15) im Mittel zu 5 % bestimmt, ein Wert, der mit den Schwefelbilanzuntersuchungen von F r a n k [47] gut übereinstimmt.

Die zusätzliche Schwefeleinbindung durch Weißkalkhydrat bei Zumischung zur Kohle beträgt damit für diesen Kessel bei Zugabe der stöchiometrischen Menge höchstens 15 % und kann bei Zugabe des Dreifachen der stöchiom. Menge auf

maximal 30 % gesteigert werden.

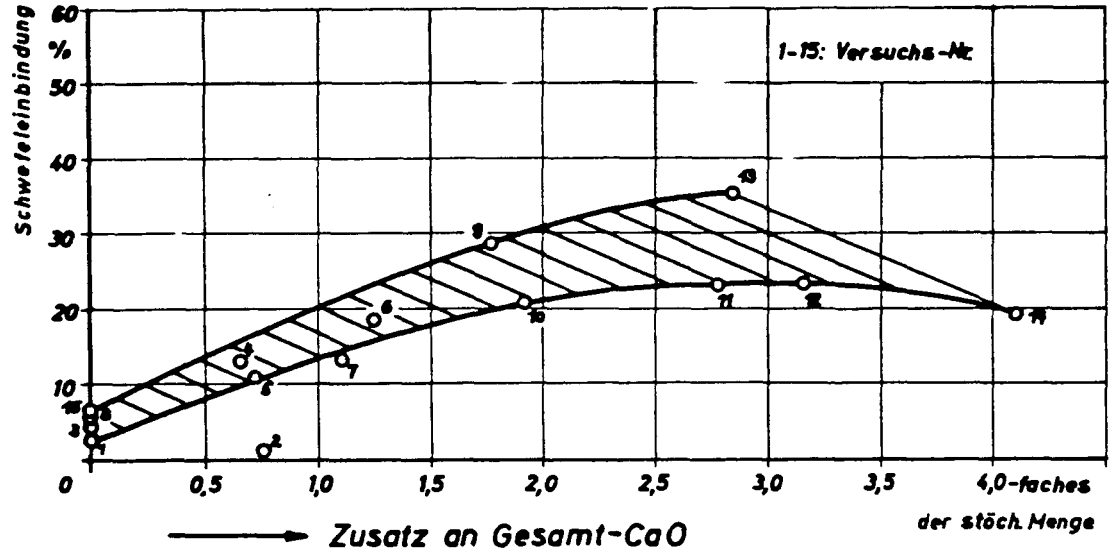


Bild 24. Schwefeleinbindung durch Weißkalkhydrat bei Zuzmischung des Additivs zum Kohlenstaub (1. Versuchsreihe).

Bild 25 zeigt die Ergebnisse der 2. Versuchsreihe, also der Einblaseversuche an der Stelle A oberhalb der Brennebene bei Kohlenstaubfeuerung mit Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat. Die Schwefeleinbindungen, Spalte 17 der Tafel 9, sind ebenfalls in Abhängigkeit vom Vielfachen der stöchiom. Menge an Calciumoxid, bzw. Calcium-Magnesium-Oxid (Spalte 18 der Tafel 9), aufgetragen, zeigen jedoch im Gegensatz zu den Werten der 1. Versuchsreihe nur die zusätzliche Schwefeleinbindung durch das Additiv.

Die Entschwefelung der Rauchgase mit Weißkalkhydrat konnte gegenüber der 1. Versuchsreihe nahezu verdoppelt werden, während die mit Dolomitkalkhydrat erzielten Schwefeleinbindungen wesentlich geringer sind.

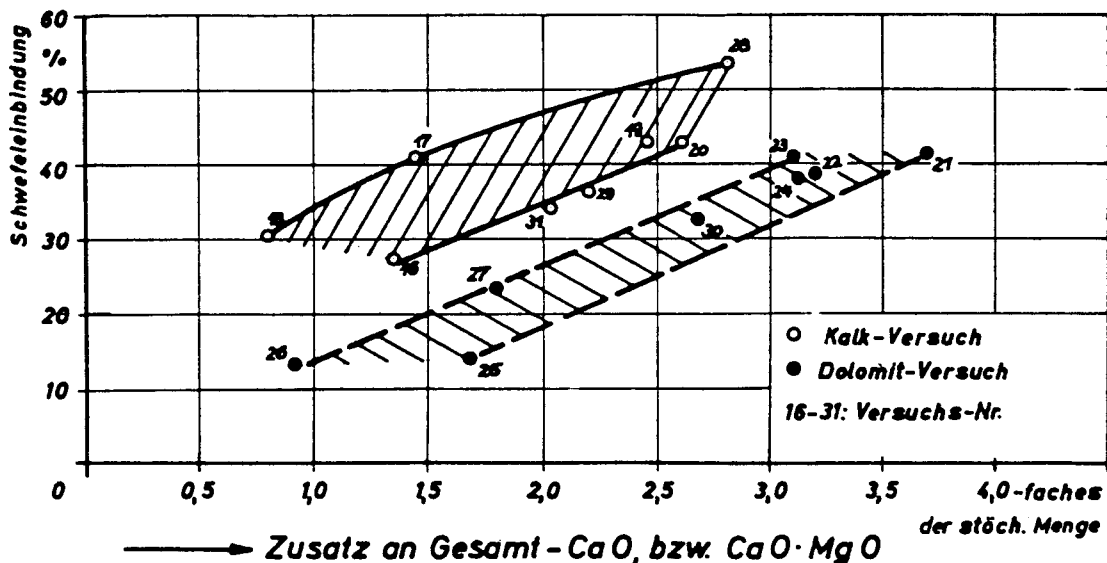


Bild 25. Schwefeleinbindung durch Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat bei Einblasen des Additivs an der Stelle A oberhalb der Brennebene (2. Versuchsreihe).

Von einer graphischen Darstellung der erreichten Schwefeleinbindungen an der Einblasestelle B im Querzug des Kessels bei Kohlenstaubfeuerung, Versuche Nr. 32 bis 36, wird abgesehen. Die am Schluß der Tafel 9 angegebenen Werte zeigen, daß im Mittel nur eine Schwefeleinbindung von 18 % gemessen wurde, obwohl das 2- bis 3-fache der stöchiom. erforderlichen Menge dosiert wurde. Die Begründung der geringen Wirksamkeit wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

Eine nochmalige deutliche Steigerung der Schwefeleinbindungen, insbesondere bei höheren Zugaben an Weißkalkhydrat, konnte in der 3. Versuchsreihe, den Einblaseversuchen an der Stelle A bei Ölfeuerung, erreicht werden. Die Werte der Tafel 13, Spalte 16, aufgetragen über den stöchiom. Verhältnissen (Spalte 17 der Tafel 13), zeigt Bild 26.

Auch hier bleiben die erzielten Schwefeleinbindungen mit Dolomitmalkhydrat deutlich hinter den Werten mit Weißkalkhydrat zurück.

Aber gerade mit Dolomitmalkhydrat wurden bei den Entschwefelungsversuchen an einem ölgefeuerten Kessel im Volkswagenwerk Wolfsburg, Bild 6, bei Zugabe des 1,1-fachen der stöchiom. Menge im Temperaturbereich von 1000 °C Einbindegrade von 70 % erreicht.

Dies zeigt, daß die an einem Kessel gemessenen Einbindegrade nicht auf andere Kesseltypen übertragen werden dürfen, da die erreichbaren Entschwefelungen von der Kesselart stark beeinflusst werden.

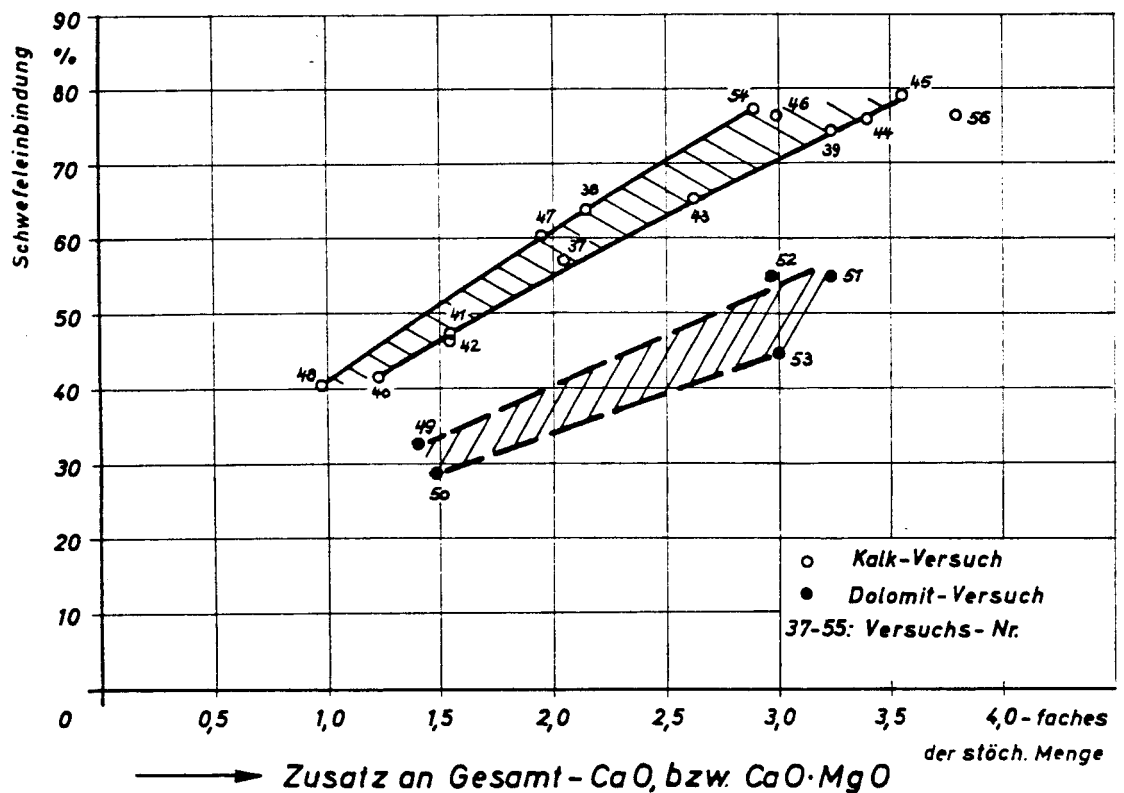


Bild 26. Mittlere Schwefeleinbindungen über den Zeitraum der Additivzugabe bei Einblasen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat an der Stelle A bei Ölfeuerung.

4.2.2. Der Verlauf der Entschwefelung während des Versuchs

In Bild 27 sind typische Beispiele des Entschwefelungs-Verlaufs während der Versuchszeit dargestellt.

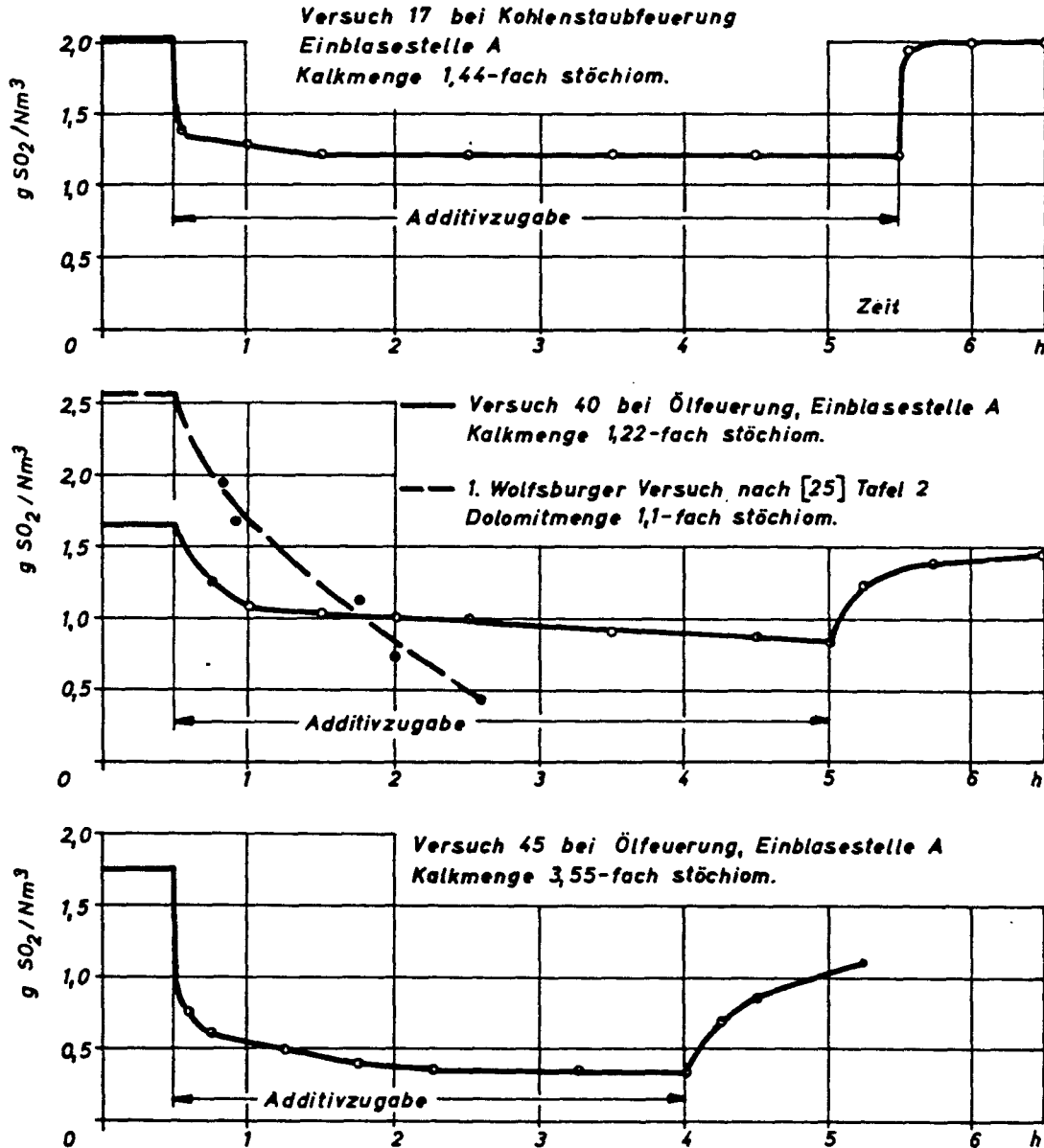


Bild 27. Beispiele des Entschwefelungsverlaufs während der Versuchszeit für die Einblaserversuche an der Stelle A bei Kohlenstaub- und Öl-Feuerung.

Die obere Kurve zeigt das Verhalten bei den Einblaseversuchen an der Stelle A bei Kohlenstaub-Feuerung: Mit Beginn der Additivzugabe fällt der SO_2 -Gehalt der Rauchgase steil ab, sinkt während der ersten Stunde geringfügig weiter und bleibt dann für die gesamte Versuchsdauer konstant.

Dieser Verlauf trifft für große und kleine Additivzugaben zu.

Die mittlere Kurve zeigt das charakteristische Verhalten bei den Einblaseversuchen an der Stelle A bei Ölfeuerung mit geringen Additivmengen:

Während der ersten halben Stunde der Additiv-Einblasung fällt der SO_2 -Gehalt der Rauchgase stark ab. Im weiteren Verlauf der Additiv-Dosierung nimmt der SO_2 -Gehalt linear mit der Zeit weiter ab und hat zum Versuchsende noch keinen konstanten Wert erreicht.

Werden größere Additivmengen eingeblasen, so ergibt sich ein Entschwefelungsverlauf entsprechend der unteren Kurve:

Mit Beginn des Einblasens von Additiv nimmt der Entschwefelungsgrad zunächst steil zu, steigert sich in den folgenden zwei Stunden weiter, erreicht aber dann für die restliche Versuchsdauer einen konstanten Wert.

Die aufgetragenen Kurven sind Beispiele der Versuche mit Weißkalkhydrat als Entschwefler. Diesen Kurvenverlauf zeigen jedoch in gleichem Maße die Versuche mit Dolomit-Kalkhydrat.

Die Beispiele zeigen, daß die erzielten Schwefeleinbindungen der Einblaseversuche bei der Kohlenstaubfeuerung während der gesamten Versuchszeit konstant bleiben, jedoch bei den Einblaseversuchen bei Ölfeuerung mit zunehmender

Versuchsdauer eine Steigerung der Schwefeleinbindungen, insbesondere bei geringen Additivmengen, zu beobachten war.

Da die in Tafel 13 und Bild 26 angegebenen Schwefeleinbindungen Mittelwerte für den Gesamtzeitraum der Additiv-Zugabe sind, werden in Tafel 16 und Bild 28 der Vollständigkeit halber die maximal erreichten Schwefeleinbindungen bei Ölfeuerung dargestellt. Die Werte wurden aus den Messungen während der letzten Stunde der Additiv-Zugabe ermittelt.

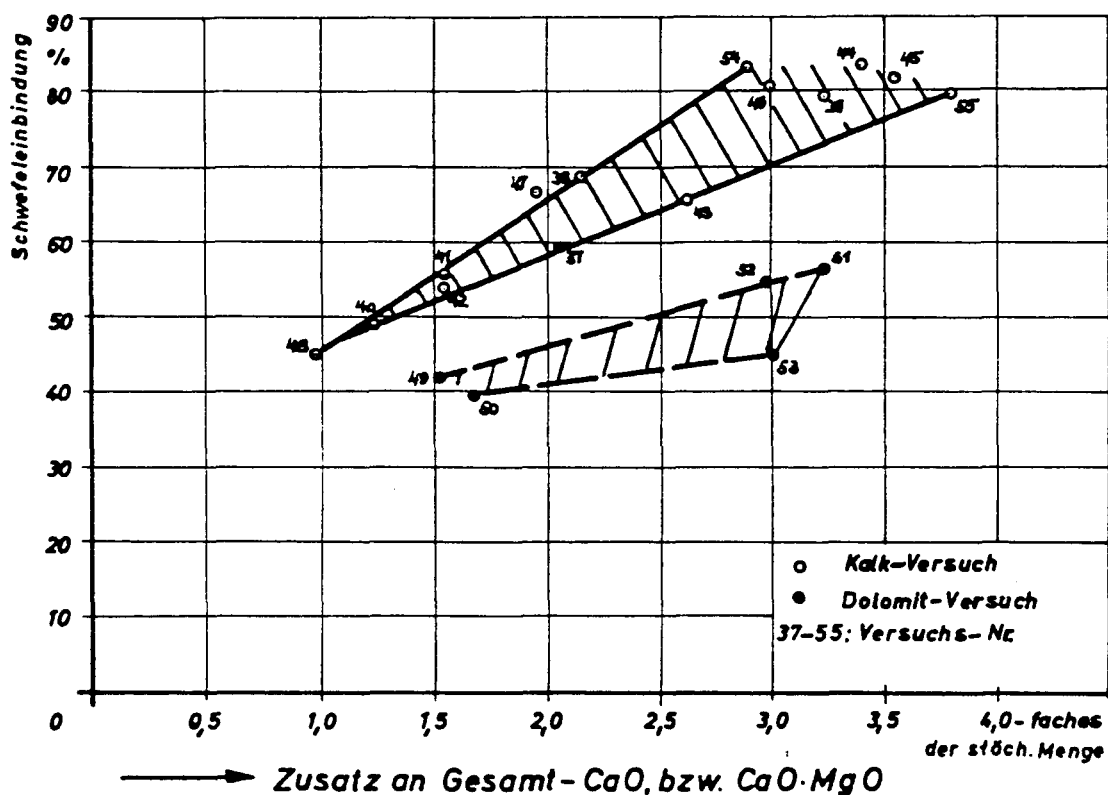


Bild 28. Maximal erreichte Schwefeleinbindungen durch Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat bei Ölfeuerung nach Tafel 16.

Tafel 16. Maximal erreichte Schwefeleinbindungen durch Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat bei Ölfeuerung.

V.Nr.	Add. Art	λ	$SO_2^*_{gem}$	SO_2_{gem}	η_{SO_2}	y
			g/Nm ³	g/Nm ³	%	-fach
37	K	1,34	2,06	0,84	59,2	2,06
38	K	1,39	1,79	0,56	68,7	2,15
39	K	1,35	1,70	0,35	79,4	3,23
40	K	1,33	1,67	0,85	49,1	1,22
41	K	1,40	1,30	0,58	55,4	1,54
42	K	1,40	1,23	0,57	53,7	1,55
43	K	1,39	1,31	0,45	65,6	2,62
44	K	1,39	1,72	0,28	83,7	3,40
45	K	1,37	1,84	0,33	82,1	3,55
46	K	1,31	1,45	0,28	80,7	2,98
47	K	1,41	1,32	0,44	66,7	1,94
48	K	1,32	1,43	0,79	44,8	0,97
49	D	1,36	1,02	0,59	42,2	1,51 ^{x)}
50	D	1,39	0,83	0,50	39,8	1,67 ^{x)}
51	D	1,34	1,12	0,49	56,3	3,23
52	D	1,39	1,72	0,79	54,1	2,96
53	D	1,37	1,68	0,93	44,5	3,00
54	K	1,38	1,724	0,29	83,2	2,88
55	K	1,37	1,38	0,28	79,8	3,80

x) Diese Werte weichen von den Angaben in der Tafel 13 ab, da bei diesen Versuchen der Schwefelgehalt des Öls nicht konstant war.

4.2.3. Einfluß der Rauchgastemperatur, der Asche- und Rauchgas-Bestandteile auf das Additiv

Wird das Additiv zusammen mit dem Kohlenstaub in den Feuerraum eingeblasen, so bilden sich durch die enge Vergesellschaftung von Asche und Additiv eutektische Schmelzen, die im Feuerraum als flüssige Schlacke ausgeschieden werden und die blank liegenden Siederohre im Schlackentrichter und der Brennkammer abdecken.

Der Versuchskessel, bei normalem Betrieb ein Kessel mit trockenem Schlackenabzug, wird zum Schmelzkammerkessel mit Strahlungstemperaturen, die bis zu 300 grd höher als bei Normalbetrieb liegen (Siehe Tafel 7, Spalte 17). Nun werden auch Additivteilchen, die sich nicht in engem Kontakt mit der Kohle befinden, durch die hohen Temperaturen an ihrer Oberfläche angesintert und in ihrer Reaktionsfähigkeit geschädigt.

Bild 29 zeigt den Anteil des Calciumoxides, der als Schlacke im Feuerraum ausgeschieden wurde, bezogen auf das insgesamt eingebrachte CaO.

Bild 30 gibt einen Überblick über die Schädigung des Entschweflers durch störende Rauchgas- und Aschebestandteile:

Bei den chemischen Analysen des Ausgangsmaterials wurde neben dem Gesamtgehalt an CaO auch der freie Anteil an CaO des Entschweflers bestimmt (Siehe Tafel 8, Zeile 2). Die Differenz zwischen dem Gesamt-CaO-Gehalt und dem freien CaO-Gehalt des Additivs ergibt den Anteil des Entschweflers, der an andere Substanzen gebunden sein muß.

Diese Werte sind in der linken Balkenhälfte dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die bei verschiedenen Versuchen konstante Höhe des fremdgebundenen CaO nicht durch eine gute Reproduzierbarkeit der Analysenwerte bedingt

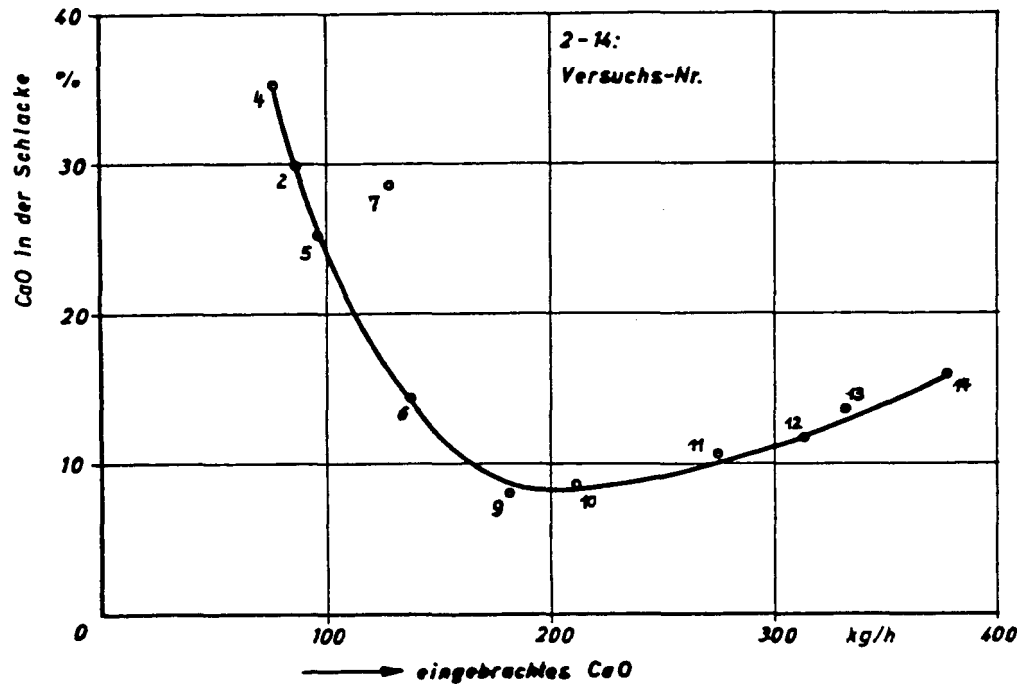


Bild 29. Anteil des Calciumoxides in der Schlacke, bezogen auf das gesamt eingebrachte CaO, bei Zumischung von Weißkalkhydrat zur Kohle.

ist, sondern daß für diese Versuche eine Mischprobe untersucht wurde.

In gleicher Weise, jedoch mit Einzelanalysen für jeden Versuch, wurde der in den Flugstaubproben enthaltene CaO-Anteil analysiert. Da ferner der Schwefelgehalt der Flugstaubproben bestimmt wurde, konnte der mit Schwefel gesättigte Anteil des Calciumoxides berechnet werden.

Der Gesamtgehalt der Flugstaubproben an CaO, vermindert um den freien CaO-Anteil und den mit Schwefel gesättigten Anteil, ergibt somit den CaO-Anteil, der mit anderen Bestandteilen reagiert haben muß.

Diese Werte sind in der rechten Balkenhälfte von Bild 30 dargestellt.

Der Vergleich der Analysen des Ausgangsmaterials mit den

100 Gew.% CaO bestehen aus:

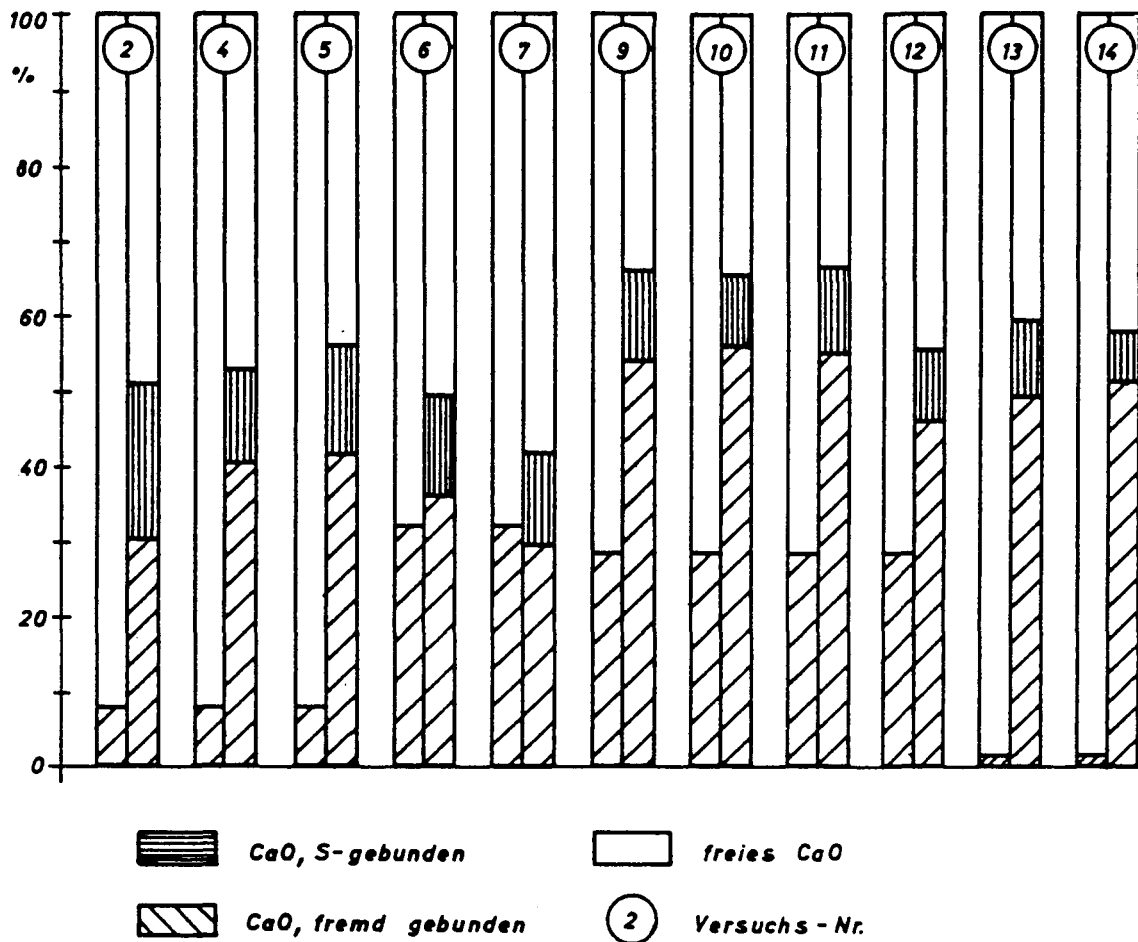


Bild 30. Darstellung der chem. Analysenwerte des Weißkalkhydrats der 1. Versuchsreihe.

linke Balkenhälfte: Analyse des Ausgangsmaterials
rechte Balkenhälfte: Analyse des CaO in den Flugstaub-
Proben.

Analysenwerten der Flugstaubproben läßt erkennen, daß, unabhängig von der Höhe der Fremdbindung des Ausgangsmaterials, bis zu 55 % des CaO-Anteils durch störende Asche- oder Rauchgas-Bestandteile vergiftet werden, während nur 10 bis 15 % des CaO durch Schwefel abgesättigt sind.

Es wird deshalb vermutet, daß primär die Schädigung des Additivs im Feuerraum erfolgt und die starke Sinterung der Oberfläche der Additivteilchen eine Diffusion der SO_2 -Moleküle zu den freien Stellen des Calciumoxides erschwert.

Wird das Additiv bei Kohlenstaubfeuerung an der Stelle A oberhalb der Brennebene im Temperaturbereich von 1000°C eingeblasen, so treten bei diesen Temperaturen ebenfalls Oberflächensinterungen auf, jedoch in weit geringerem Maße als bei Zumischung des Additivs zur Kohle. Der Anteil des im Feuerraum mit der Schlacke ausgeschiedenen Entschweflers beträgt im Durchschnitt nur noch 1 % der eingebrachten Additivmenge.

So zeigen die Analysen des Ausgangsmaterials und der Flugstaubproben, Bild 31 und Bild 32, daß der an Schwefel gebundene Anteil des CaO wesentlich größer ist, während der fremd gebundene Anteil insgesamt etwas zurückgeht.

Bei der Darstellung der Analysenwerte des Dolomitmalkhydrates, Bild 32, ist zu beachten, daß für die Darstellung des an Schwefel gebundenen CaO-Anteils vorausgesetzt wurde, daß der CaO- und MgO-Anteil des Entschweflers zu gleichen Teilen mit dem SO_2 -Gehalt der Rauchgase reagiert hat. Eine getrennte Bestimmung des Schwefels im CaO und im MgO erfolgte nicht.

Der Versuch, Sinterungen des Additivs durch Einblasen des Entschweflers im Querzug des Kessels zu vermeiden und damit die Schwefeleinbindung zu erhöhen, scheiterte.

Die niederen Rauchgastemperaturen verzögern den Reaktionsablauf der SO_2 -Bindung, während bei diesen Temperaturen gleichzeitig die Nebenreaktion des Entschweflers mit dem Kohlendioxid des Rauchgases stattfinden kann.

100 Gew.% CaO bestehen aus:

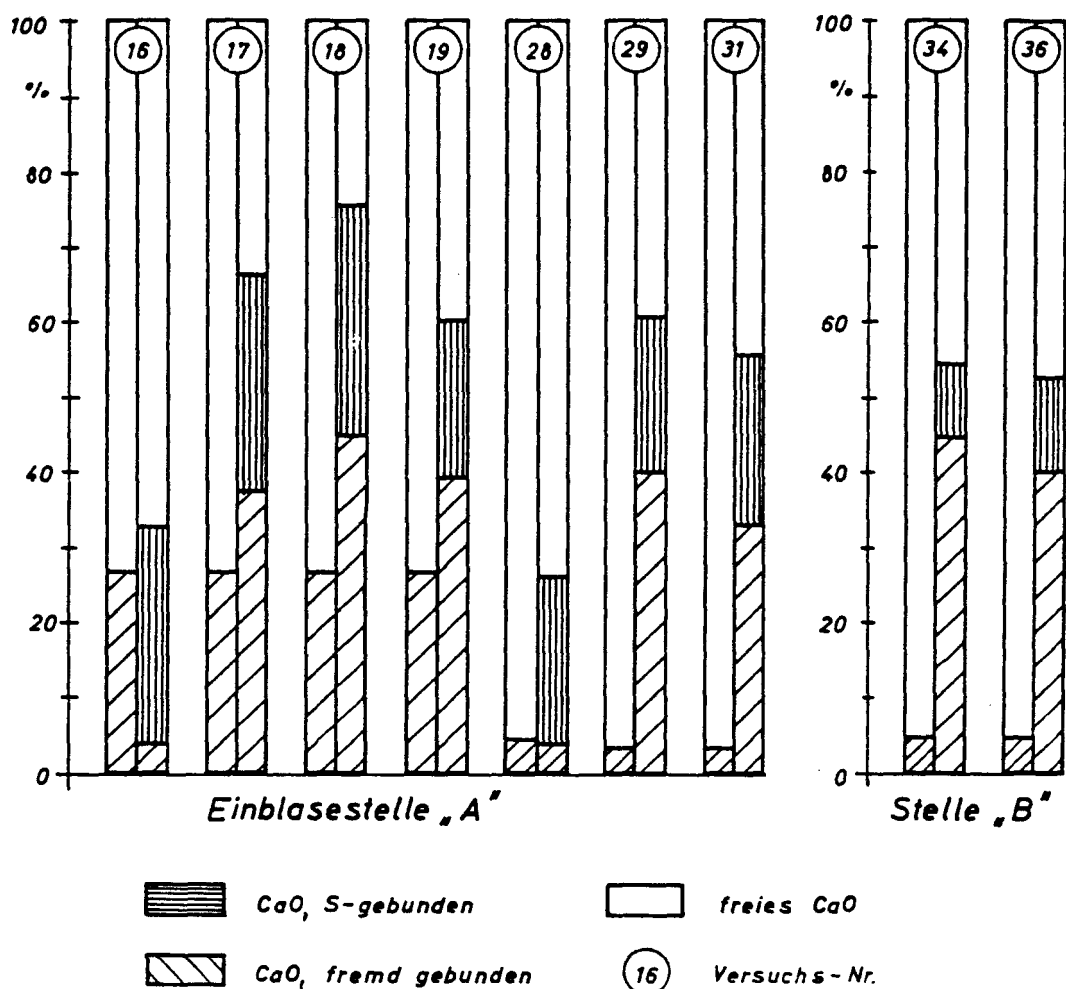


Bild 31. Darstellung der chem. Analysenwerte des Weißkalkhydrats der 2. Versuchsreihe, Einblasestelle A und B.
 linke Balkenhälfte: Analyse des Ausgangsmaterials
 rechte Balkenhälfte: Analyse des CaO in den Flugstaubproben.

Es kann jedoch auch die schlechte Verteilung des Additivs über den Rauchgasquerschnitt die Ursache der geringen Schwefeleinbindung sein. Durch die Einschnürung der Rauchgase im Querzug traten wesentlich höhere Rauchgasgeschwindigkeiten auf, so daß der Additivstrahl sofort umgelenkt und als Strähne mitgerissen wurde.

100 Gew.% CaO bestehen aus:

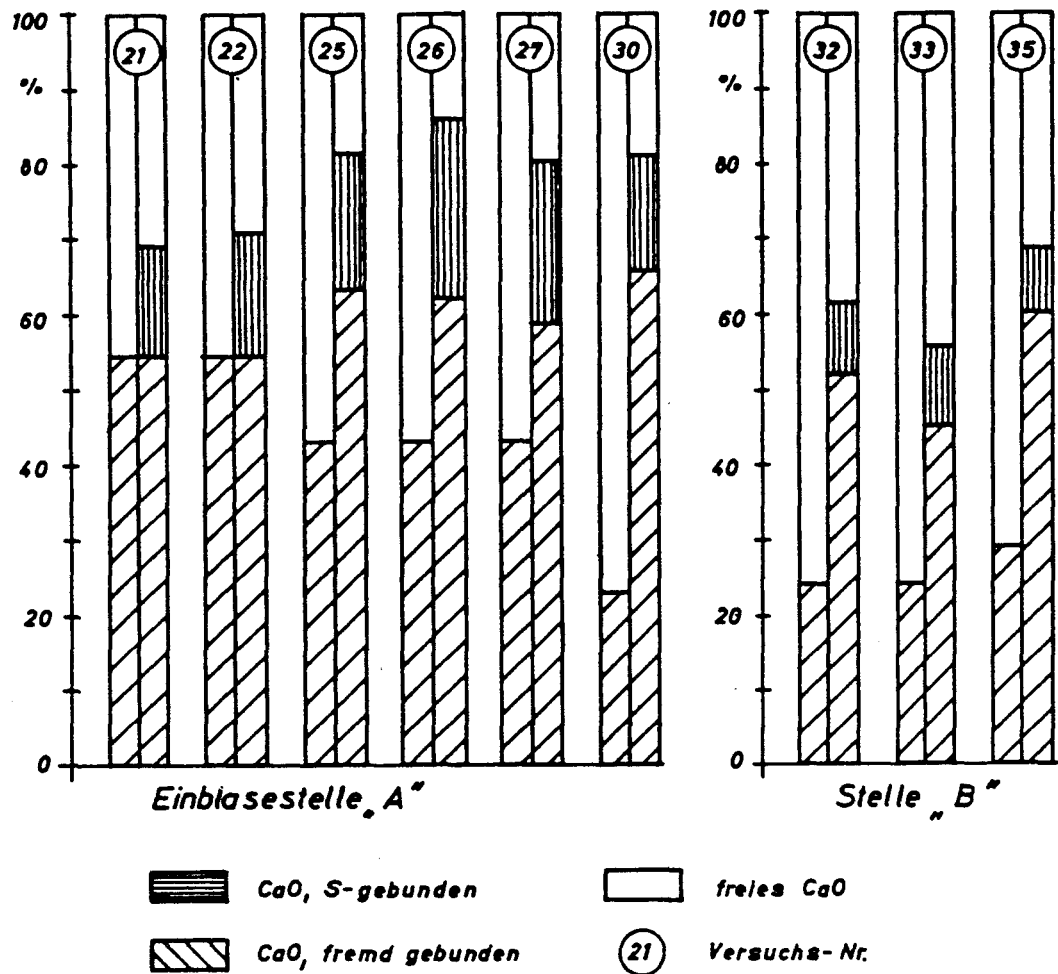


Bild 32. Darstellung der chem. Analysenwerte des Dolomitkalkhydrats der 2. Versuchsreihe, Einblasestelle A und B.

linke Balkenhälfte: Analyse des Ausgangsmaterials

rechte Balkenhälfte: Analyse des CaO in den Flugstaubproben.

Es ist also günstiger, eine teilweise Sinterung des Additivs in Kauf zu nehmen, dafür aber die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei höheren Rauchgastemperaturen ausnützen zu können.

So läßt sich aus Bild 25 erkennen, daß die höheren Schwefeleinbindungen der Versuche 17, 18 und 28 bei Temperaturen von 1000 °C in der Einblaseebene erreicht wurden, während bei den Versuchen 16, 19 und 20 die Temperaturen um 40 bis 50 grd. niedriger lagen.

Naturgemäß sind die Temperatureinflüsse bei den Entschwefelungsversuchen mit Dolomit geringer, da die Reaktion des Schwefeldioxides mit dem Magnesiumanteil des Dolomits erst bei tieferen Temperaturen einsetzt.

Beträgt also die Rauchgastemperatur in der Einblaseebene normalerweise 950 °C und wird diese Temperatur (z.Bsp. durch Änderung der Brennereinstellung) um 50 grd. erhöht, so hat sich für die Reaktion von SO_2 mit CaO die Reaktionstemperatur um 50 grd. verbessert, da diese Reaktion bereits bei Temperaturen unterhalb 1150 °C beginnt.

Die Reaktion der Schwefeloxide mit MgO setzt dagegen erst bei Temperaturen unterhalb 840 °C ein. Eine Temperaturerhöhung der Rauchgase bedeutet also für die Reaktion der Schwefeloxide mit MgO eine Verschlechterung der Reaktionsbedingungen, da die Stelle des Reaktionsbeginns zum Kesselende hin verschoben und somit die Verweilzeit im Kessel verkürzt wird.

Beispiele für den Temperaturverlauf längs des Rauchgasweges zeigt Bild 33: Die Kurven a zeigen den Temperaturverlauf im Kessel ohne Additivzugabe und die Kurven b die maximal aufgetretenen Temperaturen bei den Einblaseversuchen. Die stärksten Temperaturerhöhungen traten bei der Zumischung des Additivs zur Kohle auf, Kurve c. Die durch Kalk-Schlacke-Anbackungen verursachte Heizflächenverschmutzung im Feuer- und Strahlraum des Kessels behinderte den Wärmeübergang an diesen Heizflächen. Die Wärmeabgabe der Rauchgase erfolgte daher in verstärktem Maße an die Überhitzer- und Economiser-Heizfläche des Kessels.

Ein Temperatureinfluß auf die Ergebnisse der Einblaseversuche bei Ölfeuerung konnte nicht festgestellt werden.

Hier überwiegt der Einfluß der Kesseleinbauten, auf den im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

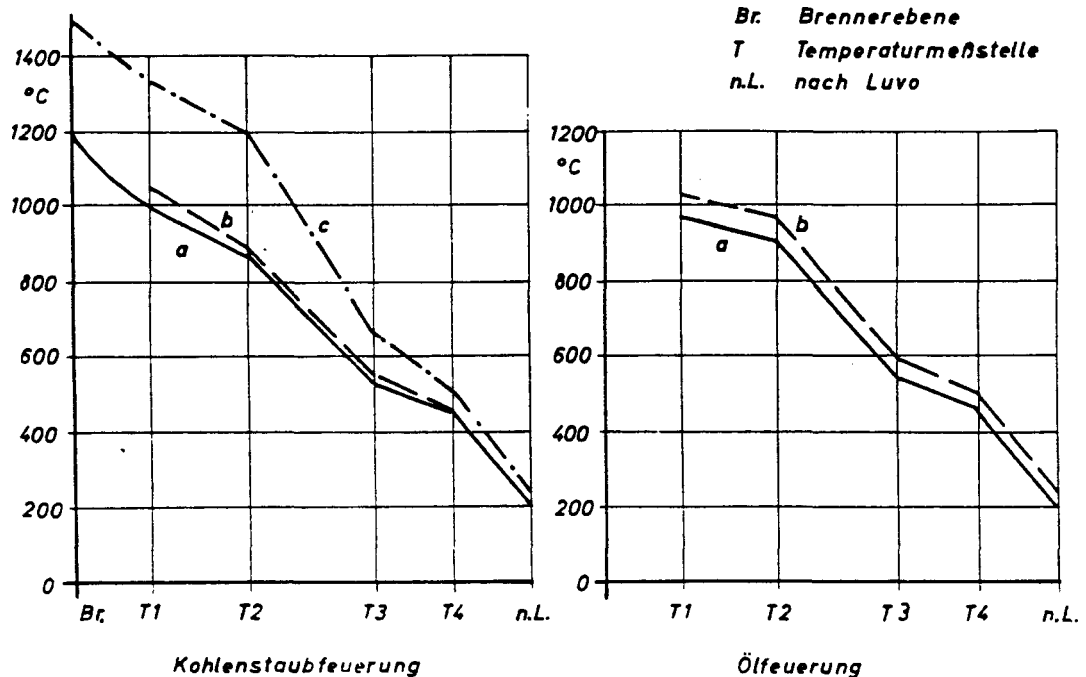


Bild 33. Temperaturverlauf längs des Rauchgasweges bei Kohlenstaub- und Öl-Feuerung.

- a Rauchgastemperaturen ohne Additivzugabe
- b Rauchgastemperaturen bei den Einblaseversuchen
- c Rauchgastemperaturen bei Zumischung des Additivs zur Kohle.

4.2.4. Einfluß der Verweilzeit und der Kesseleinbauten auf die Schwefeleinbindung

Ein Einfluß der Verweilzeit auf die Schwefeleinbindung bei Zumischung des Additivs zur Kohle ergab sich nicht, da die Höhe der Schwefeleinbindung durch die Höhe der Schädigung des Additivs bestimmt wurde.

Auch bei den Einblaseversuchen bei Kohlenstaubfeuerung an der Stelle A ist keine Abhängigkeit von der Verweilzeit zu erkennen, da diese Zeiten bei den einzelnen Versuchen nur gering differieren.

Nur für die Vollastversuche 29 und 31, Bild 25, bei denen die Rauchgastemperaturen in der Einblaseebene oberhalb 1000 °C lagen, (die Werte also auf der oberen Grenzkurve liegen müßten), kann auf einen Einfluß der Verweilzeit geschlossen werden.

Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die geringeren Schwefel-Einbindungen auf eine schlechtere Verteilung des Additivs in der Einblaseebene - durch die höheren Rauchgasgeschwindigkeiten bei Vollast mit einer schnelleren Ablenkung des Additivstrahls - zurückzuführen sind. Eine gleichmäßige Verteilung des Entschweflers liegt dann erst bei tieferen Temperaturen vor.

Diese Annahme wird gestützt durch den Vollastversuch 30 mit Dolomitmalkhydrat, der diese Abhängigkeit nur schwach zeigt, da eine Entschwefelung mit Dolomitmalkhydrat erst bei tieferen Temperaturen einsetzt, dann aber das Additiv über den Querschnitt des Kessels besser verteilt ist.

Die Verweilzeiten der Rauchgase bei Ölfeuerung liegen nicht höher als bei den Versuchen mit Kohlenstaubfeuerung; trotzdem werden höhere Entschwefelungsgrade gemessen.

Hier geben nun die Ablagerungen des Additivs auf den Heizflächen, die als Festbettreaktor wirken, den Ausschlag. Dies kann durch folgende Beobachtungen belegt werden:

- a) Erfolgt die Reaktion des Schwefeldioxides mit dem Additiv nur in der Schwebe, dann müßten die chem. Analysen der Flugstaubproben für die Ölfeuerungsversuche höhere Schwefelgehalte ergeben als für die Einblaseversuche bei Kohlenstaubfeuerung.

Aus Bild 34 ist jedoch zu ersehen, daß sowohl der Schwefelgehalt, als auch der Anteil der Fremdbindung, bei diesen Proben niedriger als bei den Einblaseversuchen bei Kohlenstaubfeuerung liegen.

Setzt man voraus, daß die Flugstaubproben bei Ölfeuerung nur den Schwefelgehalt aufweisen, der erreicht werden kann, wenn die Teilchen den Kessel ohne Verzögerung durchströmen, dann müssen die Additivteilchen bei Kohlenstaubfeuerung verzögert worden sein, dabei

100 Gew.% CaO bestehen aus:

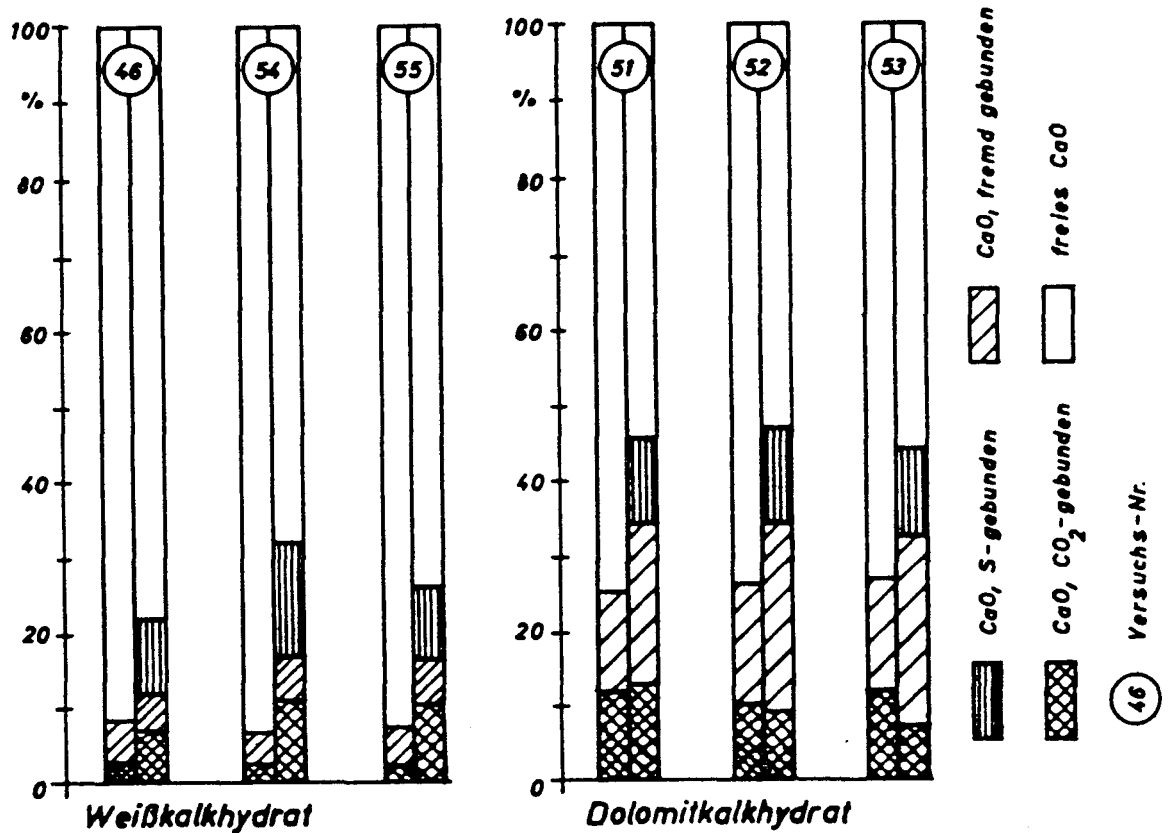


Bild 34. Darstellung der chem. Analysenwerte des Weißkalkhydrats und Dolomitkalkhydrats der Versuche mit Ölfeuerung, Einblasestelle A.

linke Balkenhälfte: Analyse des Ausgangsmaterials

rechte Balkenhälfte: Analyse des CaO in den Flugstaubproben.

nachreagiert haben und anschließend weitertransportiert und von der Sonde aufgefangen worden sein.

Diese Annahme trifft zu:

Bei Kohlenstaubfeuerung sind die Heizflächen durch die Flugasche verschmutzt. Wird nun das Additiv eingeblasen, so wird es in den Staubablagerungen auf den Nachschalt-Heizflächen festgehalten und kann, wenn es nicht durch Asche abgedeckt wird, weiteres SO_2 aus den vorbeiströmenden Rauchgasen einbinden. Durch die Schmirgelwirkung der Asche wird es dann wieder mitgerissen, während frische Additivteilchen eingebettet werden.

Bei Ölfeuerung dagegen treffen die Additivteilchen auf saubere Heizflächen und müssen erst eine Grundverschmutzung bilden, in der dann weitere Teilchen hängen bleiben. Da die abdeckende Wirkung der Flugasche fehlt, können die Teilchen mit dem Rauchgas besser reagieren. Die Versuchsdauer war jedoch zu kurz, um die Heizflächen so stark zu verschmutzen, daß die gebildeten Ablagerungen wieder mitgerissen werden und dann in die Probenahme-Sonden gelangen.

- b) Diese Vorstellungen werden durch den Verlauf der Entschwefelung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer, Bild 27, bestätigt:

Bei Kohlenstaubfeuerung nimmt mit Beginn der Additivzugabe der Entschwefelungsgrad rasch zu, da die Additivteilchen in den Staubablagerungen hängenbleiben. Wird die Additivzugabe abgestellt, dann werden die abgelagerten Teilchen durch die Flugasche abgedeckt, bzw. abgetragen; der SO_2 -Gehalt der Rauchgase geht sprunghaft auf seinen Ausgangswert zurück.

Bei Ölfeuerung mit geringen Additiv-Zugaben nimmt der Entschwefelungsgrad während des gesamten Versuchs stetig zu, da die Heizflächenverschmutzung und damit die Reaktionsoberfläche zunimmt.

Werden größere Additivmengen dosiert, so ist auch die Heizflächenverschmutzung stärker. Dann kann sich ein thermodynamisches Gleichgewicht der Reaktion einstellen. Wird die Additivdosierung beendet, dann steigt der Partialdruck des Schwefeldioxides in der Gasphase an, da die Entschwefelung im 1. Kesselzug entfällt. Es wird weiteres SO_2 von den Ablagerungen eingebunden, bis wieder Gleichgewicht erreicht ist. Dies zeigt sich im langsamen Ansteigen der Kurven nach Beendigung der Additivzugabe.

Damit kann auch der hohe Entschwefelungsgrad der Versuche im Volkswagenwerk Wolfsburg erklärt werden:

Bei diesem Kessel lagern sich in einem für die Reaktion günstigen Temperaturbereich besonders große Mengen Dolomit ab, so daß der Entschwefelungsgrad nach einer Versuchsdauer von zwei Stunden noch immer stark zunimmt. Die aus der Veröffentlichung [25] entnommenen Werte sind zum Vergleich mit den eigenen Messungen als gestrichelte Linie in Bild 27 eingetragen.

- c) Einen weiteren Beweis für die starken Additiv-Ablagerungen auf den Heizflächen des 2. Kesselzuges bei Ölfeuerung liefert die Betrachtung der Aschebilanz:
- Aus den CaO - bzw. $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ -Anteilen der Flugstaubproben wurde die spezifische CaO - bzw. $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ -Beladung (g/m^3) ermittelt. Der Anteil des mit der Schlacke ausgetragenen Entschweflers war bekannt; der Rest mußte somit im Rauchgas wiedergefunden werden.

Für die Versuche mit Zumischung des Additivs zur Kohle und für die Einblaseversuche bei Kohlenstaubfeuerung wurden im Durchschnitt 90 % der eingebrachten Entschweflermenge wiedergefunden.

Bei Ölfeuerung wurden dagegen im Durchschnitt nur 45 % des eingebrachten Additivs in den Rauchgasproben vor dem Luvo nachgewiesen. Es zeigte sich ferner eine Abhängigkeit der wiedergefundenen Additivmengen vom Verschmutzungsgrad des Kessels:

Bei Versuch 51, am Dienstag, 25.1.66, mit sauber gereinigtem Kessel durchgeführt, wurden 28 %, bei Versuch 52 am Mittwoch 43,7 %, am Donnerstag 63,5 % und bei Versuch 54 am Freitag 52 % des Entschweflers wiedergefunden.

Nach der gründlichen Reinigung des Kessels über das Wochenende konnten dann bei Versuch 55 nur 27 % des eingeblasenen Entschweflers wiedergefunden werden.

4.2.5. Die Schwefelbilanz aus den Kohle-, Schlacke- und Flugasche-Analysen

Die Ausführungen des letzten Abschnitts können ferner durch eine Schwefelbilanz aus den Analysenwerten der Kohle (bzw. des Öls), der Schlacke und der Flugasche belegt werden. Die Werte wurden wie folgt bestimmt:

Aus dem Schwefelgehalt der Kohle, bzw. des Öls, und der verfeuerten Kohle-, bzw. Ölmenge, wurde die stündlich in den Kessel eingebrachte Schwefelmenge bestimmt.

Der stündliche Schlackenfall, multipliziert mit seinem Schwefelgehalt, ergab die durch die Schlacke ausgetragene Schwefelmenge. Der mittlere spezifische Staubgehalt des Rauchgases vor dem Luvo, multipliziert mit dem Rauchgasvolumen an dieser Stelle und dem mittleren Schwefelgehalt der Flugstaubproben, ergab die an die Flugasche gebundene Schwefelmenge.

Für den Einbindegrad des Schwefels bei Kohlenstaub-
Feuerung gilt dann

$$\eta_S = \frac{\dot{M}_{SS} + \dot{M}_{FS}}{\dot{M}_{KS}} \cdot 100 \quad \% \quad (43),$$

bzw. für den Einbindegrad des Schwefels bei Ölfeuerung

$$\eta_S = \frac{\dot{M}_{FS}}{\dot{M}_{ÖlS}} \cdot 100 \quad \% \quad (43a).$$

Dabei bedeuten:

\dot{M}_{FS} stündl. Massenstrom des Flugstaubschwefels,

\dot{M}_{KS} stündl. Massenstrom des Kohlenschwefels,

$\dot{M}_{ÖlS}$ stündl. Massenstrom des Ölschwefels und

\dot{M}_{SS} stündl. Massenstrom des Schlackenschwefels.

Diese Einbindegrade sind für den Entschwefler Weißkalk-
hydrat in Bild 35 und für Dolomitkalkhydrat in Bild 36
in gleicher Weise wie für die aus den Rauchgasanalysen
bestimmten Schwefeleinbindungen (Bild 24, 25, 26) dar-
gestellt.

Ein Vergleich zeigt, daß die Werte der Versuche mit Zu-
mischung von Weißkalkhydrat zur Kohle gut übereinstimmen,
während bei den Einblaseversuchen bei Kohlenstaubfeuerung
die Schwefelbilanzwerte aus den Kohle-, Schlacke- und
Asche-Analysen höher liegen als die Rauchgaswerte, da
letztere nur die Schwefelbindung durch das Additiv,
erstere jedoch die Schwefeleinbindung durch Additiv,
Schlacke und Flugasche angeben.

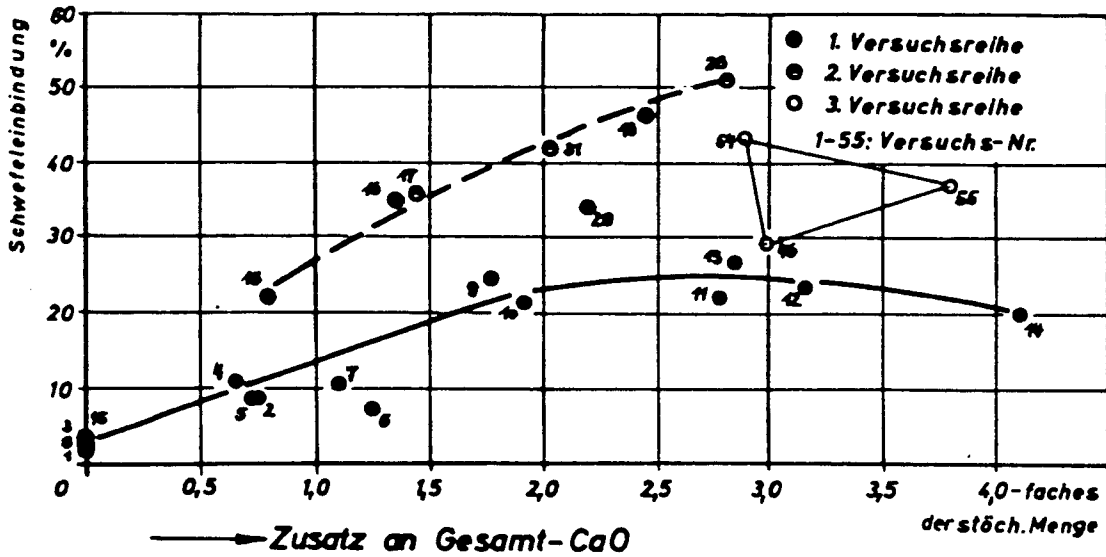


Bild 35. Schwefeleinbindung durch Weißkalkhydrat, ermittelt aus den Kohle-, Öl-, Schlacken- und Flugasche-Analysen.

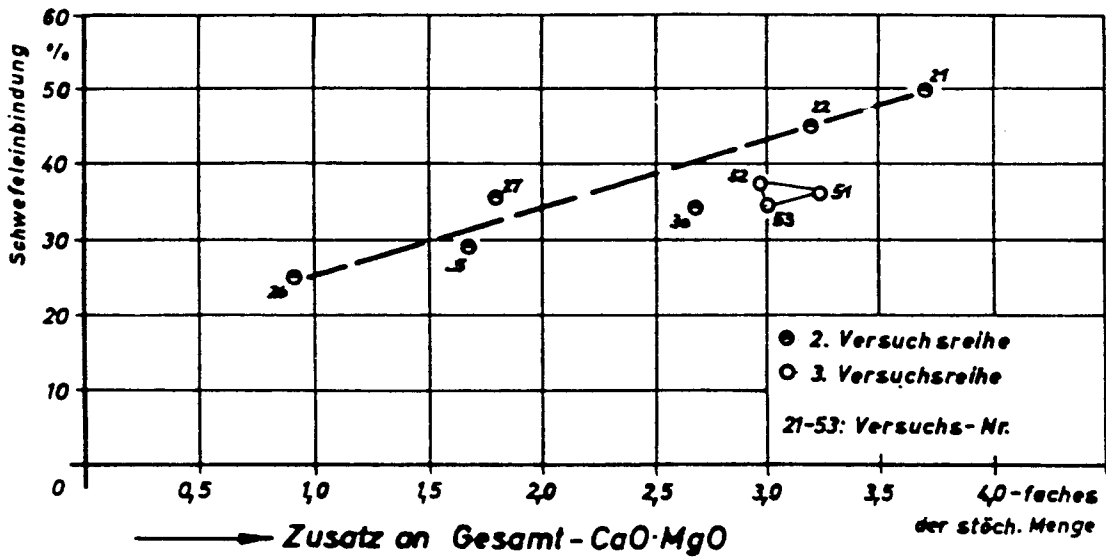


Bild 36. Schwefeleinbindung durch Dolomitkalkhydrat, ermittelt aus den Kohle-, Öl-, Schlacken- und Flugasche-Analysen.

Für die Versuche bei Ölfeuerung wurde die Annahme getroffen, daß der gesamte eingebrachte Entschweflerstaub vor dem Luvo wiedergefunden wird und der Schwefelgehalt der Flugstaubproben für die gesamte Entschweflermenge gilt.

Trotz dieser Annahme liegen die Werte für Weißkalkhydrat wesentlich tiefer als die Werte aus den Rauchgasanalysen, während für den Entschwefler Dolomitmalkhydrat die Differenz nicht so groß ist. Dies bestätigt, daß

- a) Ablagerungen auf den Nachschalt-Heizflächen einen wesentlichen Teil der Gesamtentschwefelung bewirken und
- b) auf den Nachschalt-Heizflächen im gleichen Temperaturbereich abgelagertes Dolomit weniger wirksam ist als Kalk, da der Zersetzungsdruck für CaSO_4 bei konstanter Temperatur niedriger ist als für MgSO_4 .

4.2.6. Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Additivs auf die Entschwefelung

Die chemischen Analysenwerte der Additive Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat sind in den Tafeln 8, 10, 11, 12, 14 und 15 zusammengestellt.

Es ist zu ersehen, daß der Entschwefler Weißkalkhydrat wesentlich geringere Verunreinigungen als Dolomitmalkhydrat enthält. Dies drückt sich in einem geringeren Anteil an fremd gebundenem CaO bei Kalkhydrat und einem höheren Anteil an fremd gebundenem CaO bei Dolomitmalkhydrat aus. Diese Werte sind jeweils in den linken Balkenhälften der Bilder 30, 31, 32 und 34 dargestellt.

Da also bei Dolomitmalkhydrat der freie Anteil an CaO geringer als bei Weißkalkhydrat ist, darf angenommen werden, daß die geringeren Schwefeleinbindungen durch Dolomitmalkhydrat nicht allein durch die höheren Zersetzungsdrücke des Magnesiumsulfats bedingt sind, sondern die

starke Vorbelastung des Dolomitkalkhydrates durch Verunreinigungen die Reaktion mit dem SO_2 -Anteil der Rauchgase zusätzlich erschwert.

4.2.7. Körnung und spezifische Oberfläche der Additive

Die Körnungsanalysen der einzelnen Proben des Weißkalkhydrats und des Dolomitkalkhydrats zeigten nur geringe Schwankungen. Rückschlüsse auf den Einfluß der Körnung bei der Entschwefelung waren deshalb nicht möglich.

Die Mittelwerte der beiden Additive für den gesamten Versuchszeitraum sind in Tafel 17 zusammengefaßt.

Oberhalb einer Körnung von $10 \mu\text{m}$ streut Dolomitkalkhydrat nach gröberen Werten, unterhalb $10 \mu\text{m}$ hat Dolomitkalkhydrat einen höheren Anteil an Feinkorn.

Die spezifischen Oberflächen der während der Ölfeuerungsversuche untersuchten Proben streuen dagegen stärker.

Im Durchschnitt haben jedoch Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat gleiche Oberflächen.

Die nach Durchgang der Additive durch den Kessel an den Flugstaubproben gemessenen spezifischen Oberflächen zeigen, daß die Oberfläche durch Sinterung um etwa 50 % verkleinert wird.

Die Werte des Ausgangsmaterials und der untersuchten Flugstaubproben sind in Tafel 18 aufgeführt.

Tafel 17. Körnungsanalysen von Weißkalkhydrat und Dolomitkalkhydrat, Mittelwerte sämtlicher Proben.

Weißkalkhydrat ^{x)}		Dolomitkalkhydrat ^{xx)}	
Durchgang	Korndurchmesser	Durchgang	Korndurchmesser
%	μm	%	μm
		99,8	< 300
99,8	< 150	99,5	< 200
99,3	< 100	97,4	< 100
95,0	< 60	90,4	< 60
90,3	< 40	82,0	< 45
87,0	< 30	74,0	< 29
82,5	< 24	69,6	< 22
70,8	< 15	64,0	< 14
55,5	< 10	54,0	< 10
29,0	< 6,2	35,0	< 6
12,0	< 3,7	15,0	< 3,5
5,2	< 2,3	8,0	< 2,3

x) Mittelwert aus 22 Einzelanalysen
xx) Mittelwert aus 9 Einzelanalysen

Tafel 18. Spezifische innere Oberflächen von Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat der Ölfeuerungsversuche. (Bestimmt nach der BET-Methode).

W e i ß k a l k h y d r a t		
Versuch Nr.	spezifische innere Oberfläche des Ausgangsmaterials	
	nach Kesseldurchgang	
	m^2/g	m^2/g
46	16,45	
47	8,79	
48	9,37	
54	13,97	7,10
55	11,43	10,32
D o l o m i t k a l k h y d r a t		
Versuch Nr.	spezifische innere Oberfläche des Ausgangsmaterials	
	nach Kesseldurchgang	
	m^2/g	m^2/g
49	11,10	
50	12,00	
51	14,82	6,86
52	10,70	5,00
53	10,55	5,68

4.2.8. Bindungsformen des Schwefeldioxides an Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat

Neben dem Gesamtgehalt an Schwefel der vor dem Luvo gezogenen Flugstaubproben wurden auch die Bindungsformen am Entschwefler bestimmt.

Die Werte der 1. Versuchsreihe mit Weißkalkhydrat als Entschwefler sind in Tafel 19 dargestellt.

Sie zeigen, daß der überwiegende Anteil als Calciumsulfat vorliegt. Eine Ausnahme macht Versuch 13, bei dem der Sulfitanteil recht groß ist. Da dieser Versuch eine hohe Schwefeleinbindung brachte, ist zu vermuten, daß hierbei besonders wirksame Ablagerungen im Hinterkessel vorhanden waren, da Sulfit nur bei niederen Temperaturen gebildet werden kann.

Die Analysenwerte der 2. Versuchsreihe, also der Einblaseversuche bei Kohlenstaubfeuerung, sind in Tafel 20 zusammengefaßt.

Bei diesen Versuchen liegen die Sulfitanteile höher, weil die Oberfläche der abgelagerten Additive im Hinterkessel weniger geschädigt ist als bei der 1. Versuchsreihe,

Tafel 19. Bindungsformen des Schwefeldioxides an Calciumoxid bei Zumischung des Additivs zur Kohle (1. Versuchsreihe).

Versuch Nr.	Add. Art	Sulfat-Schwefel	Sulfit-Schwefel	freier Schwefel
		%	%	%
11	Kalk	94,1	5,9	0
12	"	92,5	5,3	2,2
13	"	85,4	13,1	1,5
14	"	96,1	1,9	2,0

Tafel 20. Bindungsformen des Schwefeldioxides an CaO
und CaO·MgO der Einblaseversuche bei Kohlenstaubfeuerung
(2. Versuchsreihe).

Versuch Nr.	Add. Art	Stelle	Sulfat- Schwefel	Sulfit- Schwefel	freier Schwefel
			%	%	%
16	Kalk	A	87,4	11,1	1,5
17	"	A	81,4	17,5	1,1
18	"	A	89,8	9,2	1,0
19	"	A	82,5	15,5	2,0
21	Dol.	A	92,7	5,7	1,6
22	"	A	90,0	8,0	2,0
25	"	A	87,3	9,2	3,5
26	"	A	90,0	5,6	4,4
27	"	A	90,0	8,7	1,3
28	Kalk	A	89,2	9,5	1,3
29	"	A	86,8	10,7	2,5
30	Dol.	A	91,0	6,0	3,0
31	Kalk	A	89,0	9,5	1,5
32	Dol.	B	75,8	19,3	4,9
33	"	B	77,0	20,5	2,5
34	Kalk	B	79,0	17,6	3,4
35	Dol.	B	71,6	24,6	3,8
36	Kalk	B	72,0	25,4	2,6

also auch bei tieferen Temperaturen noch SO₂ binden kann.

Die Werte für die Einblaseversuche an der Stelle B zeigen eine weitere Steigerung des Sulfit-Anteils. Das war zu erwarten, da nun die Gesamtreaktionen bei tieferen Temperaturen ablaufen.

Die Analysenwerte bei Ölfeuerung, Tafel 21, bestätigen die Vermutung der vorangegangenen Abschnitte, daß die Flugstaubproben nur den Entschwefleranteil enthalten, der ohne Verzögerung durch den Kessel geführt wurde: Das Schwefeldioxid ist zu 99 % als Sulfat gebunden. Hätte der Entschwefler Zeit gehabt, um noch merkliche Mengen SO₂ bei tieferen Temperaturen zu binden, dann müßte der Sulfitanteil größer sein.

Tafel 21. Bindungsformen des Schwefeldioxides an CaO und CaO·MgO der Einblaseversuche bei Ölfeuerung (3. Versuchsreihe).

Versuch Nr.	Add. Art	Sulfat-Schwefel	Sulfit-Schwefel	freier Schwefel
		%	%	%
46	Kalk	99,0	0,5	0,5
54	"	98,2	1,0	0,8
55	"	96,5	2,3	1,2
51	Dol.	99,0	0,3	0,7
52	"	98,7	0,5	0,8
53	"	98,8	0,7	0,5

4.2.9. Der Einfluß der Additivmengen und der Zugabeart auf die Kesselverschmutzung

Die Entschwefelung von Rauchgasen durch Beimischen des Additivs zum Kohlenstaub läßt sich in der Praxis nicht durchführen. Selbst bei Zugabe stöchiometrischer Mengen an Additiv werden Brennermündung, Brennkammer und Heizflächen so stark verschmutzt, daß eine laufende Kesselreinigung erforderlich wird.

Bei den durchgeführten Versuchen waren während der gesamten Nachtschicht drei Männer mit der Kesselreinigung beschäftigt, um die Anbackungen so weit zu entfernen, daß während der Versuchszeit der Betrieb ohne Reinigung aufrecht gehalten werden konnte.

Ferner wurde das Temperaturniveau des Kessels so stark erhöht (siehe Bild 33), daß eine Gefährdung des Rohrmaterials wegen Überschreitung der zulässigen Rohrwandtemperaturen bestand.

Die Verschmutzungen des Kessels und die Erhöhung der Rauchgastemperaturen während den Einblaseversuchen bei Kohlenstaubfeuerung hielten sich in tragbaren Grenzen. Die turnusmäßige Reinigung während der Nachtschicht genügte, um wieder normale Verhältnisse zu erreichen. Allerdings ist hierbei zu bemerken, daß die Additivzugabe nicht im Dauerbetrieb erfolgte. Der Kessel konnte sich also durch die Schmirgelwirkung der Flugasche zum Teil wieder selbst reinigen.

Etwas stärkere Verschmutzungen wurden bei den Einblaseversuchen bei Ölfeuerung, insbesondere bei Zugabe größerer Additivmengen, festgestellt. Es bildeten sich Anbackungen an den Siede- und Überhitzerrohren, die schwerer als bei Kohlenstaubfeuerung zu entfernen waren. Dagegen ließen sich die Ablagerungen im Hinterkessel leicht abblasen.

5. Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entschwefelung der Rauchgase eines Dampfkessels durch Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat bei Kohlenstaub- und Öl-Feuerung.

Theoretische Überlegungen zeigen, daß bei den kurzen Verweilzeiten der Rauchgase und Additive im Kessel eine vollständige Entschwefelung nicht zu erreichen ist. Das wird durch die Versuche bestätigt.

Eine Entschwefelung der Rauchgase durch Zumischung des Additivs zum Kohlenstaub ist praktisch nicht möglich, da durch den engen Kontakt von Kohle und Additiv bei der Verbrennung eutektische Schmelzen gebildet werden, die zu starken Verschmutzungen des Kessels führen. Das durch Sinterung an seiner Oberfläche geschädigte Additiv kann nur noch geringe SO_2 -Mengen binden.

Höhere Entschwefelungsgrade werden erreicht, wenn das Additiv im Temperaturbereich von 1000°C in den Kessel eingeblasen wird. Dabei werden die Rauchgase durch Weißkalkhydrat besser als durch Dolomitmalkhydrat entschwefelt, denn Weißkalkhydrat enthält geringere Mengen an Verunreinigungen, und die Zersetzungsdrücke des Calcium-Sulfats bei konstanter Temperatur liegen niedriger als für Magnesium-Sulfat.

Die günstigsten Entschwefelungswerte ergaben sich bei den Einblaseversuchen bei Ölfeuerung. Es wird gezeigt, daß die Ablagerungen auf den Nachschaltheizflächen weiteres SO_2 einbinden und einen Hauptanteil an der insgesamt erzielten Schwefeleinbindung haben. Trotzdem werden auch bei Ölfeuerung bei Zugabe der stöchiom. Menge an Additiv nur 40 % des Schwefeldioxides eingebunden.

Die hohen Entschwefelungsgrade mit stöchiom. Mengen an Additiv der Versuche im Volkswagenwerk Wolfsburg werden nicht erreicht, da die Kesselbauart einen entscheidenden Einfluß auf die Rauchgas-Entschwefelung ausübt.

S c h r i f t t u m

- [1] von Heimendahl, P.: Staub- und SO₂-Emissionen sowie Verbrennungsrückstände aus Dampfkraft-Anlagen der Bundesrepublik Deutschland. Mitt. Ver. Großkesselbes. (1963) 87, 409/415.
- [2] Winnacker, Karl: Beseitigung von Industrieabfällen als technologische Aufgabe. Chem.-Ing.-Techn. 36 (1964) 1, 1/8.
- [3] Spengler, Günter: Die Schwefeloxyde in Rauchgasen und in der Atmosphäre. 2. Auflage Düsseldorf: VDI-Verlag 1965.
- [4] Johswich, Friedrich: Abgasentschwefelung, Bedeutung und praktische Möglichkeiten. Brennstoff-Wärme-Kraft 14 (1962) 3, 105/115.
- [5] Germerdonk, R.: Auswaschen von SO₂ aus Rauchgasen. Chem.-Ing.-Techn. 37 (1965) 11, 1136/1139.
- [6] Pearson, J.L., und G. Nonhebel: The removal of smoke and acid constituents from flue gases by a non-effluent water process. J. Inst. of Fuel 8 (1935) 39, 119/152.
- [7] Johnstone, Henry Fraser, u. A.D. Singh: The recovery of sulphur dioxide from dilute waste gases by chemical regeneration of the absorbent. University of Illinois Bull. 38 (1940) 19, Ser. 324.
- [8] Kennaway, T.: The recovery of sulfur dioxide from flue gases. J. Air Poll. Control Assoc. 7 (1958) 4, 266/274.
- [9] Wood, C.W.: Development of the Fulham-Simon-Carves flue gas washing process. Trans. Inst. Chem. Engrs. 38 (1960) 2, 54/62.
- [10] Gasiorowski, K.: Die Abgas-Entschwefelung nach Dr. Pauling. Mitt. Ver. Großkesselbes. (1963) 83, 83/84.

- [11] Industriebericht: Injection of ammonia into flue gases from power stations. Chem. Processing, London, 5 (1959) 11, 8/9.
- [12] Industriebericht: Chemico-Process. Chem. Engng. 67 (1960) 8, 84.
- [13] Kiyoura, Raisaku: Untersuchungen über das Ausscheiden von Schwefeldioxid aus heißen Rauchgasen. Staub-Reinhalt. Luft 26 (1966) 12, 524/525.
- [14] Industriebericht: New pilot plants tackle SO₂ pollution. Chem. Engng. News 44 (1966) 27, 36/38.
- [15] Johswich, Friedrich: Über den derzeitigen Stand der Abgasentschwefelung. Brennst.-Wärme-Kraft 17 (1965) 5, 238/245.
- [16] Bienstock, D., u. F.J. Field: Bench-scale investigation on removing sulfur dioxide from flue gases. J. Air Poll. Control Assoc. 10 (1960) 2, 121/125.
- [17] Bienstock, D., u.a.: Process development in removing sulfur dioxide from hot flue gases, 1. bench scale experimentation. U.S. Bureau of Mines, Report of Invest. 5735, Washington D.C. 1961.
- [18] Bienstock, D., u.a.: Removal of sulphur oxide from flue gas with alkalized alumina at elevated temperatures. ASME J. Eng. Power 86 (1964) 3, 353/360.
- [19] Katell, Sidney: Removing sulfur dioxide from flue gases. Chem. Engng. Progr. 62 (1966) 10, 67/73.
- [20] Wahnschaffe, E.: Entschwefelung der Rauchgase nach dem Reinluftverfahren. Mitt. Ver. Großkesselbes. (1963) 83, 72/74.
- [21] Johswich, Friedrich: Entschwefelung der Rauchgase von Dampfkesseln nach dem Reinluft-Verfahren. VIK-Berichte Nr. 155 (1964), 3/19.

- [22] Dratwa, Heinrich: Die Abscheidung von Schwefeloxiden aus Feuerungsabgasen durch Adsorptionskokse. Diss. TH Aachen, 1966.
- [23] Gumz, Wilhelm: Rauchgasseitige Korrosionen, Teil I. Ölgefeuerte Anlagen, Literaturübersicht. Brennst.-Wärme-Kraft 11 (1959) 6, 284/292.
- [24] Wickert, K.: Das Schwefelproblem in Ölfeuerungen. Ölfeuer-Jahrbuch (1962), 149/192. Stuttgart: Verlag G. Kopf & Co. 1962.
- [25] Wickert, K.: Versuche zur Entschwefelung vor und hinter dem Brenner zur Verringerung des SO₂-Auswurfs. Mitt. Ver. Großkesselbes. (1963) 83, 74/82.
- [26] Wahnschaffe, E.: Zur Entschwefelung von Rauchgasen nach dem Dolomitverfahren. VIK-Berichte Nr. 155 (1964), 20/43.
- [27] Brocke, Werner: Die Aussichten für eine Lösung des SO₂-Problems in der Luftreinhaltung durch verfahrens- und betriebstechnische Maßnahmen. Luftverunreinigung (1966), 36/42.
- [28] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium, Teil B-Lieferung 3. 8. Auflage Weinheim: Chemie 1961.
- [29] Ulich, Hermann, u. Wilhelm Jost: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 15. Auflage Darmstadt: Steinkopff 1963.
- [30] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 4. Teil. 6. Auflage Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1961.
- [31] Ulich, Hermann: Näherungsformeln zur Berechnung von Reaktionsarbeiten und Gleichgewichten aus thermochemischen Daten. Elektrochem. 45 (1939) 7, 521/533.

- [32] Zawadzki, J.: Zur Kenntnis des Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff. Anorg. allgem. Chem. 205 (1932), 180/192.
- [33] Zawadzki, J., u. S. Bretsznajder: Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus $A(\text{fest}) + B(\text{Gas}) = C(\text{fest})$. I. Abweichungen von der Konstanz des Gleichgewichtsdruckes. II. Kinetik der Carbonatbildung und Zersetzung. Phys. Chem. B 22 (1933), 60/96.
- [34] Zawadzki, J., u. S. Bretsznajder: Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus $A(\text{fest}) + B(\text{Gas}) = C(\text{fest})$. III. Über den experimentellen Nachweis der Elementarvorgänge des zusammengesetzten Prozesses. Phys. Chem. B 40 (1938) 3, 158/182.
- [35] Briner, E.: Calcul des énergies libres et des constantes d'équilibre des réactions de décomposition du sulfate de calcium seul ou en présence de silice. Helv. Chim. Acta 28 (1945), 50/59.
- [36] Briner, E., u.a.: Recherches sur les équilibres de dissociation des sulfates de calcium, de potassium et de sodium, seul ou en présence d'adjuvants. Helv. Chim. Acta 31 (1948), 2220/2235.
- [37] Cremer, E.: Die Abgabe von Kohlensäure bei natürlichem Magnesit. Anorg. Chem. 258 (1949), 123/131.
- [38] Schenk, R., u. F. Hammerschmidt: Gleichgewichts-Studien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff. Anorg. allgem. Chem. 210 (1933), 305/312.
- [39] Cremer, E., u. M. Pahl: Kinetik der Gasreaktionen. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1961.
- [40] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 1. Teil. 6. Auflage Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1950.

- [41] Cannon, K.J., u. K.G. Denbigh: The oxidation rate of zinc sulphide. Chem. Engng. Science 6 (1957) 4/5, 145/154.
- [42] Zimmermann, E.: Messung von Flugstaub in Rauchgasen. VDI-Zeitschrift 75 (1931) 16, 481/486.
- [43] Wiemer, P.: Die geschwindigkeitsgleiche Teilstromentnahme bei Staubmessungen in strömenden Gasen. TÜV 1 (1960) 3, 121/126.
- [44] Ibing, Kolf, u. Günther Meier: Entwicklung und Eichung von Staubentnahmesonden. Forsch.-Ber. des Wirtsch.- u. Verkehrsmin. Nordrh.-Westf. Nr. 474. Köln und Opladen: Westdeutscher Verlag 1958.
- [45] Walter, E.: Zur Problematik der Entnahmesonden und der Teilstromentnahme für die Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen. Staub 17 (1957) 53, 880/898.
- [46] Walter, E.: Praktische Hinweise zur gravimetrischen Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen unter besonderer Berücksichtigung der Zyklonsonde. Staub 18 (1958) 1, 3/14.
- [47] Frank, B., u. H. Stahl: Schwefelbilanz-Untersuchungen an Dampferzeugern mit Heizöl- und Steinkohlenstaub-Feuerungen. Mitt. Ver. Großkesselbes. (1962) 81, 411/412.