Einzug der Trockensorption in die Rauchgasreinigung der neuen Kraftwerksgeneration

Konzeptstudie zur SO_3- Abscheidung

Dipl.-Ing. Rudi Karpf
ete.a GmbH, Lich

Dipl.-Ing. Daniel Kosel
Dr.-Ing. Thomas Porsche
Vattenfall Europe Generation AG, Cottbus

6. VDI-Fachkonferenz
REA-, SCR- und Entstaubungsanlagen in Großkraftwerken
Düsseldorf, 01. und 02 Dezember 2010

VATTENFALL

ete.a Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Inhaltsverzeichnis

1. Konzeptbetrachtung zur SO_3-Abscheidung
2. Versuche und Ergebnisse zur SO_3-Abscheidung
3. Merkmale von Gewebefiltern / Trockensorption
4. Zusammenfassung

Anforderungen an die Rauchgasreinigung im Rahmen der Konzeptstudie

Rauchgasdaten

Parameter	Einheit	Betrag
feuchter Rauchgasmassenstrom (aschefrei)	[kg f.RG/s]	323,28
trockener Rauchgasmassenstrom (aschefrei)	[kg tr.RG/s]	263,21
Aschemassenstrom	[kg A/s]	5,77
feuchter Rauchgasnormvolumenstrom	[m^3_N f.RG/h]	784.047
trockener Rauchgasnormvolumenstrom	[m^3_N tr.RG/h]	515.003
Rauchgastemperatur nach Kessel / $DeNO_x$ / Gavo	[°C]	381 / 340 / 188
Betriebsdruck nach Kessel (Unterdruck als p_e)	[mbar]	-4

Komponente	Massenstrom	Massenanteil w	Volumenanteil φ
	[kg/h]	[Ma.-%]	[Vol.-%]
Ar	26.682	2,29	1,91
N_2	88.317	7,59	9,04
O_2	31.575	2,71	2,83
H_2O	216.252	18,58	34,43
CO_2	797.883	68,56	51,64
Schadstoff	**Massenstrom**	**Konzentration β**	**Volumenanteil φ**
	[kg/h]	[mg/m^3_N tr.RG]	[ppm]
SO_x (als SO_2)	2.749	5.338	1.824
SO_3	52,53	102	28
NO_x (als NO_2)	474,32	921	441

Nach der REA wurden folgende SO_x-Reingaswerte definiert:

- **SO_2 < 50 $mg/m^3_{N.tr.RG}$**
- **SO_3 < 10 $mg/m^3_{N.tr.RG}$**

Anforderungen an die Rauchgasreinigung im Rahmen der Konzeptstudie

- **möglichst hohe Effektivität und Selektivität bei der SO_3-Abscheidung zwecks Minimierung des erforderlichen Reagenzbedarfs**

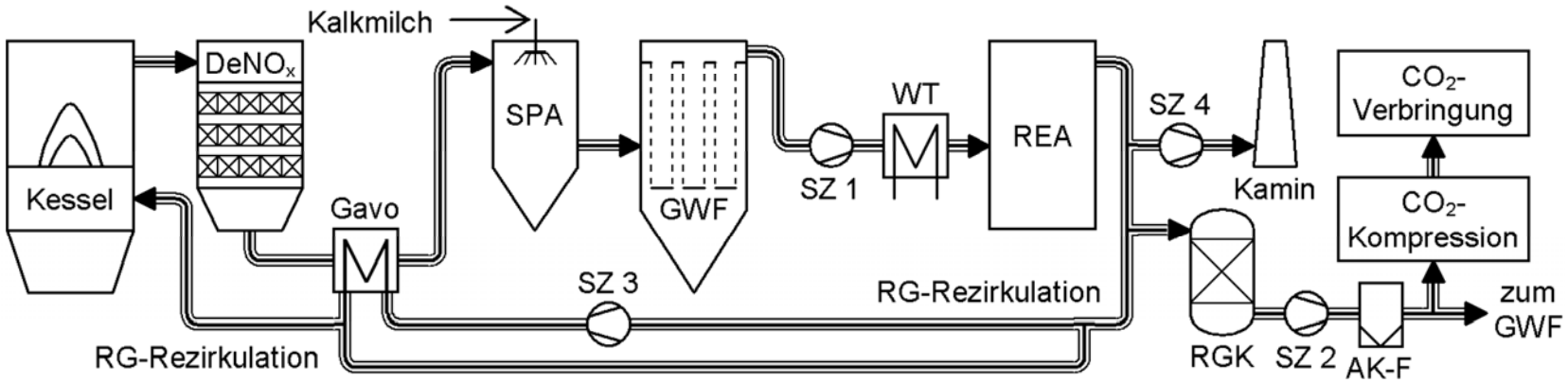
- **Verwertung der Stoffströme aus der Staub- und Flugascheabscheidung sowie der Schadstoffabscheidung**

- **Garantie der spezifizierten Qualitätsanforderungen für das REA-Produkt Gips**

- **minimaler apparativer Aufwand für die Umsetzung der spezifizierten Anforderungen an die Rauchgasreinigung**

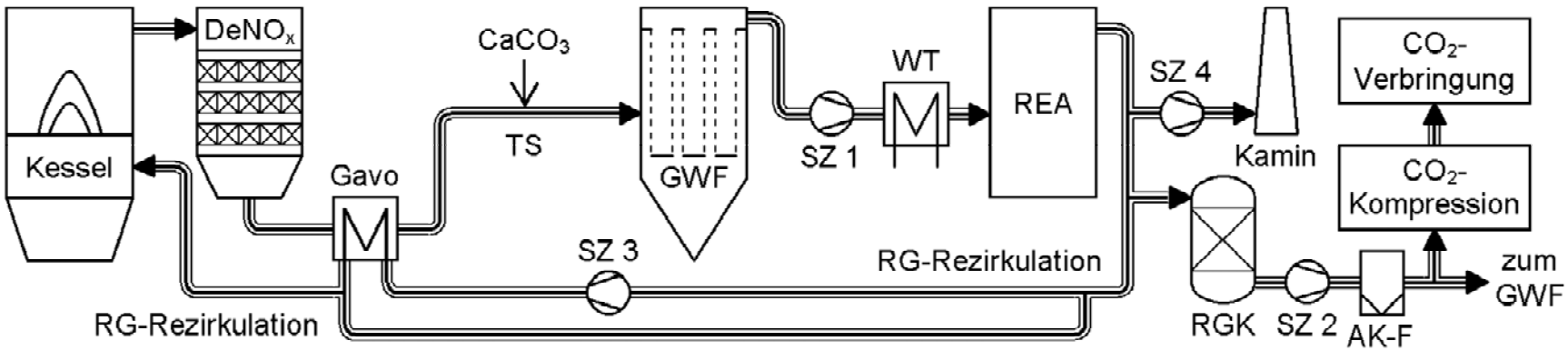
Beschreibung der Konzepte

Variante 1 (Sprühabsorption)



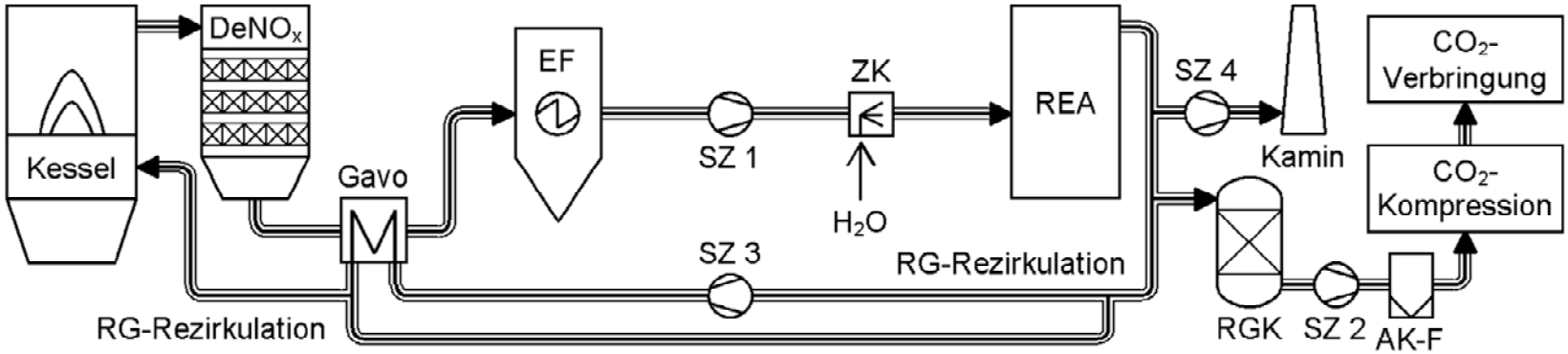
Beschreibung der Konzepte

Variante 2 (Trockensorption ohne Vorentstaubung)



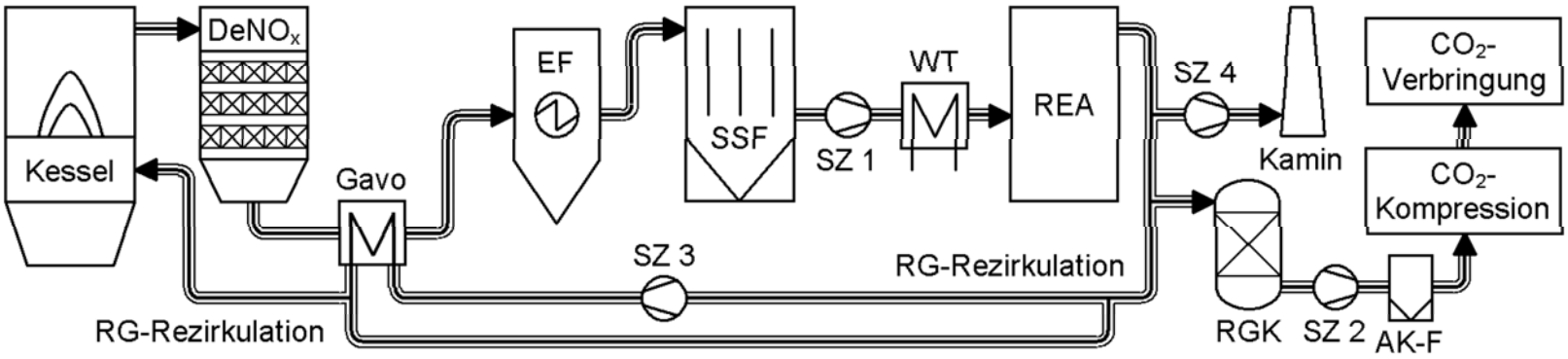
Beschreibung der Konzepte

Variante 3 (gestufte Verdampfungskühlung)



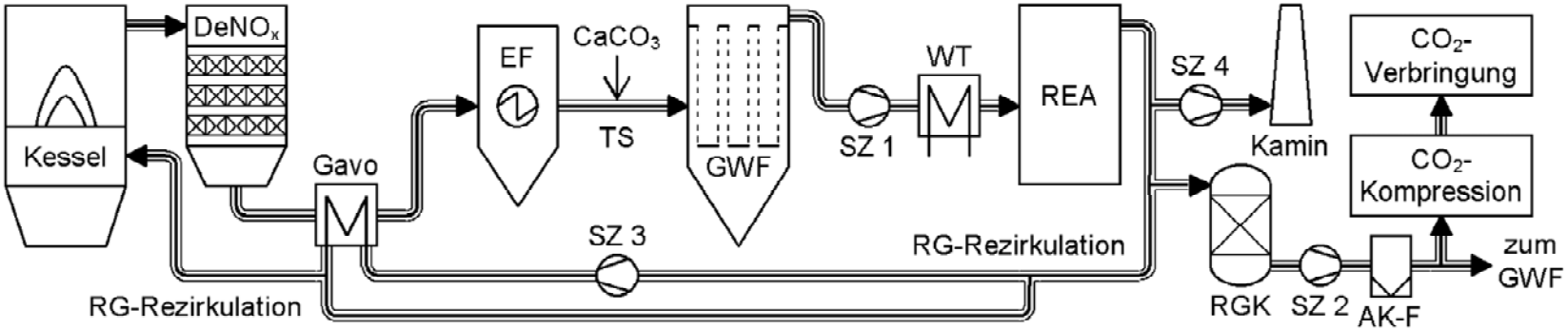
Beschreibung der Konzepte

Variante 4 (Schüttschichtfilter)

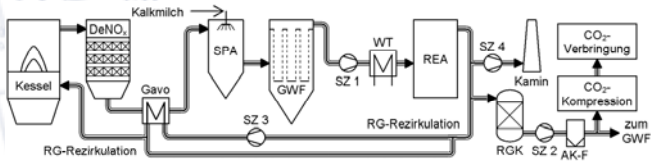


Beschreibung der Konzepte

Variante 5 (Trockensorption mit Vorentstaubung)



Bewertung der Konzepte



Variante 1 (Sprühabsorption)

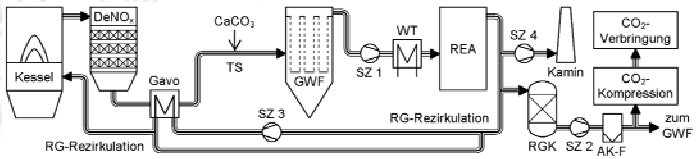
Die Anforderung einer selektiven SO_3-Abscheidung kann mit diesem RGR-Konzept nicht erfüllt werden!

Mengenverhältnisse der Schadstoffe im Rauchgas beim Eintritt in den Sprühabsorber

Parameter	Einheit	CO_2	SO_2	SO_3
Rohgaskonzentration	[Vol.-%] (tr.RG)	78,75		
	[mg/m³$_N$ tr.RG]		5.338	102
Molekülanzahl	[mol/m³$_N$ tr.RG]	35,375	$8{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}27 \cdot 10^{-3}$
Molekülverhältnis	[mol/mol SO_3]	27.768	65	1

Aufgrund des hohen CO_2-Anteils und der geringen Verweilzeit im Sprühabsorber sind für den Reaktionsablauf die kinetischen Einflussparameter von größerer Bedeutung als die thermodynamischen Einflussparameter

Bewertung der Konzepte



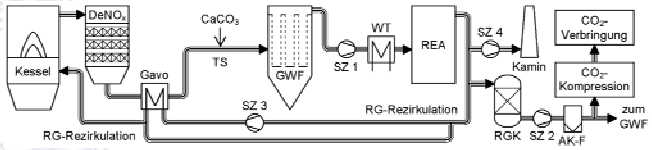
Variante 2 (Trockensorption ohne Vorentstaubung)

$$CaCO_3 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + 224{,}7\ kJ/mol; \quad \Delta G^0 = -216{,}2\ kJ/mol$$

Die Reihenfolge der Reaktivität bei der Reaktion mit $CaCO_3$ ist abhängig von dem Betrag der freien Enthalpie ΔG^0

Reaktivität	**SO_3**	**>**	**HF**	**>**	**HCl**	**>**	**SO_2**
$\lvert\Delta G^0\rvert$ in kJ/mol]	**216,2**	**>**	**118,7**	**>**	**52,1**	**>**	**41,2**

Bewertung der Konzepte



Variante 2 (Trockensorption ohne Vorentstaubung)

Sind in der Flugasche genügend alkalische Bestandteile bzw. Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle (mit Me = Na, K, Mg, Ca) vorhanden erfolgt während der Filtrationsphase am Gewebefilterschlauch auch ohne Absorbens eine SO_3-Abscheidung

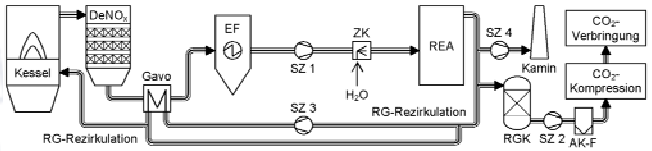
$$\mathbf{Me_xO + H_2O \rightarrow x\ Me(OH)_{2/x}}$$

$$\mathbf{x\ Me(OH)_{2/x} + SO_3 \rightarrow Me_xSO_4 + H_2O}$$

$$\mathbf{x\ Me(OH)_{2/x} + H_2SO_{4\ (g,l)} \rightarrow Me_xSO_4 + 2\ H_2O}$$

(mit x = 1 für Me = Mg, Ca und x = 2 für Me = Na, K)

Bewertung der Konzepte



Variante 3 (gestufte Verdampfungskühlung)

Was bedeutet die Schockkühlung durch die Quench ?

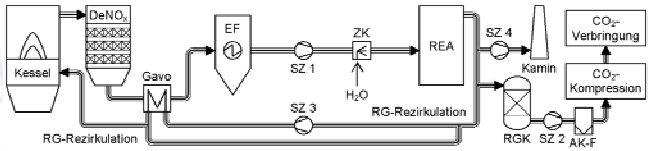
- **Abkühlung des Rauchgases erfolgt schneller als die Taupunktsunterschreitung**

→ **es entsteht eine mit Schwefelsäure übersättigte Gasphase**

In der Gasphase bilden sich zunächst Schwefelsäurekeime, die zu Schwefelsäuretropfen anwachsen.
Da sehr viele Tropfen entstehen und gleichzeitig die Verweilzeit in der Abkühlphase nur sehr kurz ist, verbleiben die Teilchen im Submikronbereich (Aerosole)

Die Aufnahme der Schwefelsäure durch die Waschflüssigkeit in der Entschwefelungsanlage unterliegt nicht mehr den Absorptionsgesetzen für Gase, sondern unterliegt den physikalischen Gesetzen der Strömungsmechanik

Bewertung der Konzepte



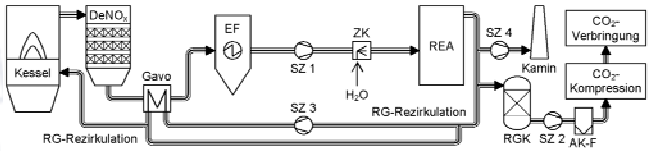
Variante 3 (gestufte Verdampfungskühlung)

Ziel: Vermeidung der Aerosolbildung und somit eine Übersättigung an Schwefelsäure in der Gasphase!

Lösung:

- Eindüsung einer geringen Wassermenge bis oberhalb des ursprünglichen Säuretaupunkt
- dadurch erfolgt eine Absorption der Schwefelsäure,da diese sehr stark hygroskopisch ist
- gleichzeitig sinkt jedoch der Schwefelsäuretaupunkt schon vor Eintritt in den Wäscher
- bei der letztendlichen Abkühlung auf Sättigungstemperatur (Wäscher) ist der größte Anteil der Schwefelsäure aus der Gasphase entfernt

Bewertung der Konzepte



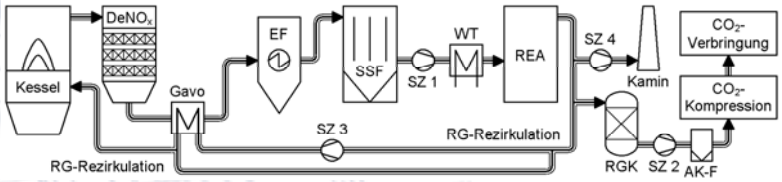
Variante 3 (gestufte Verdampfungskühlung)

Referenzen: - KW Shamrock, e.on

- KW Schkopau, e.on

Aufgrund der wenigen Referenzen und der Tatsache, das eine Gewährleistung von e.on (Patentinhaber) nicht ohne weiteres zu bekommen ist, wurde diese Verfahren nicht empfohlen.

Bewertung der Konzepte

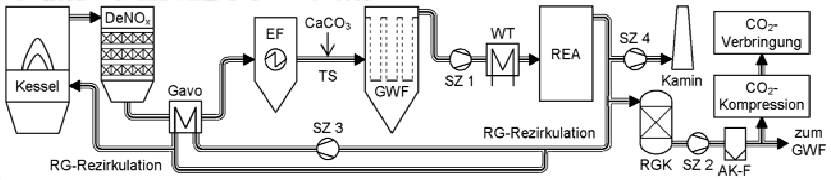


Variante 4 (Schüttschichtfilter)

Vorteil: - selektive SO_3-Abscheidung

Nachteile:
- großes Inventar an Kalkstein erforderlich
- Abnahme der Reaktivität durch Passivierung der Reagenzpartikeloberflächen
- aufwendige Kalksteinförderung erforderlich

Bewertung der Konzepte

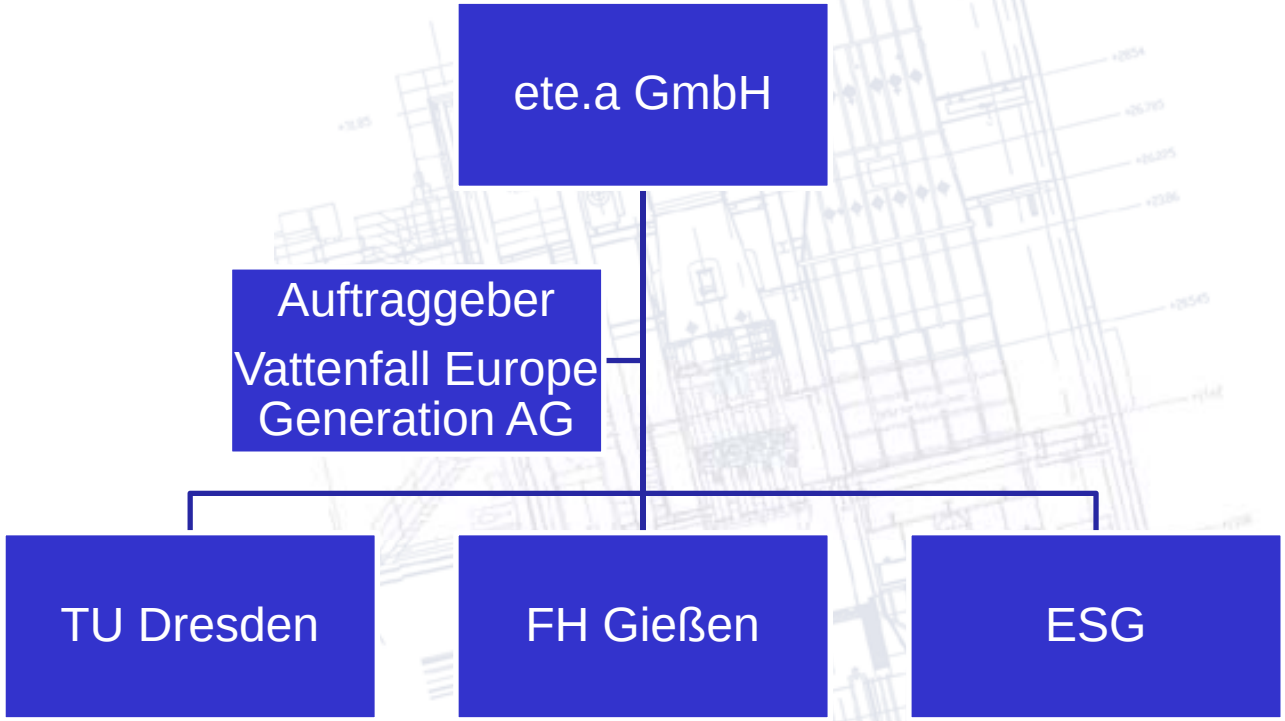


Variante 5 (Trockensorption mit Vorentstaubung)

Vorteil:
- selektive SO_3-Abscheidung mit Kalkstein
- Abscheidung erfolgt nicht nur in der Flugphase sondern primär auf dem Gewebefilter
- Rückführung der Reaktionsprodukte aus dem Gewebefilter in die REA

Nachteile:
- zwei Filterstufen (großer apparativer Aufwand)

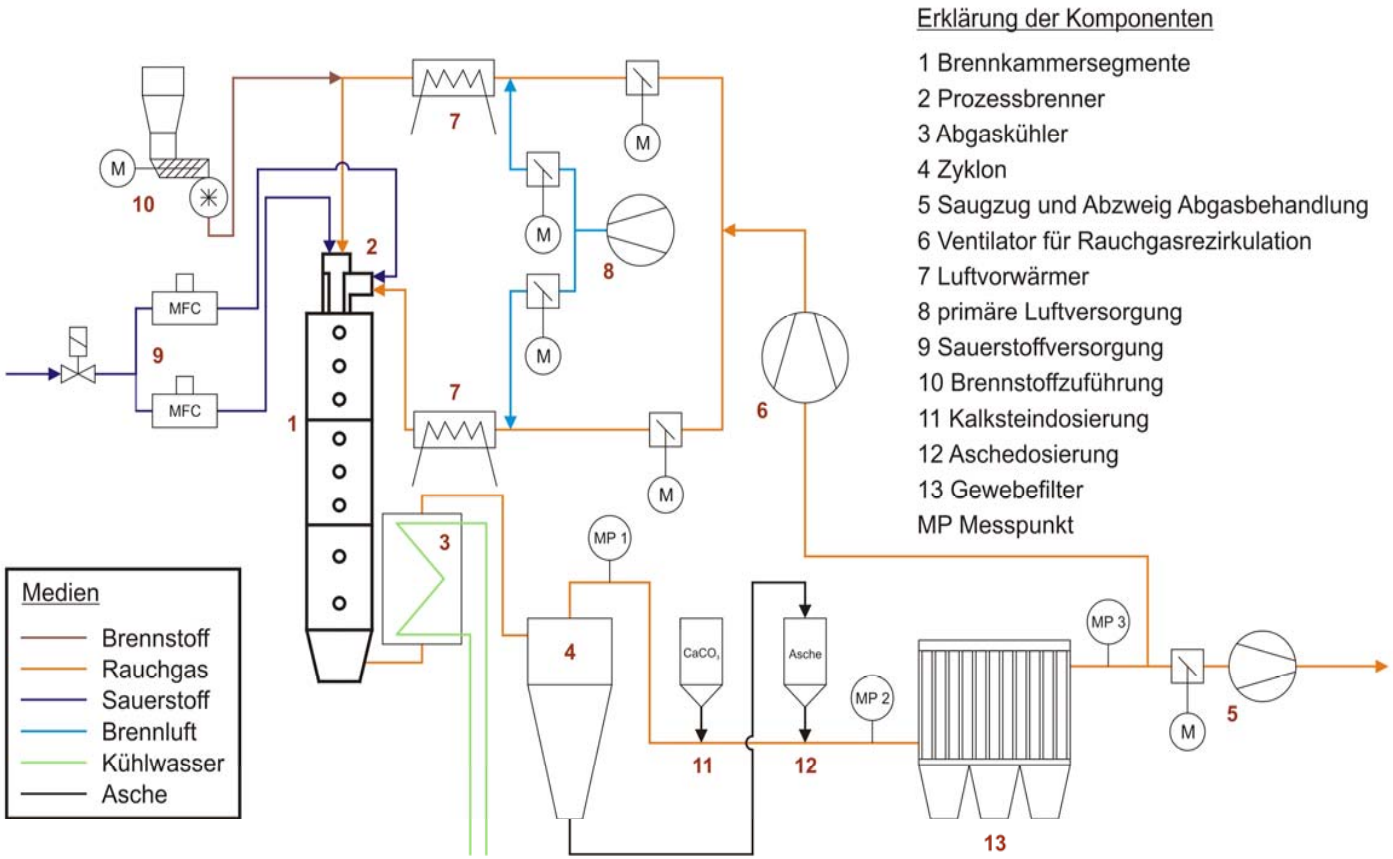
Forschungsprojekt



Zielsetzung / Motivation der Versuche

- **Quantifizierung der prinzipiellen Abscheidung von SO_3, mit Kalkstein an einem Gewebefilter**
- **Bestimmung des SO_3-Abscheidepotential der Flugasche**
- **Quantifizierung des Einflusses des Massenverhältnisses Kalkstein zu Flugasche (Sorbensverteilung)**
- **Auswirkung der Verweilzeit auf die SO_3-Abscheidung in der Flugstromphase (Elektrofiltersimulation)**

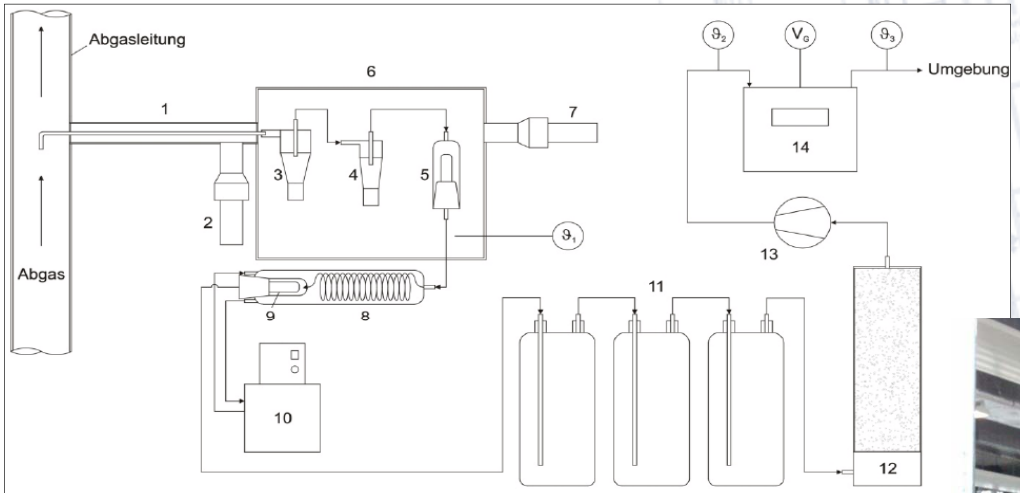
Anlagenaufbau Technikumsanlage



Oxyfuel-Verbrennungseinrichtung

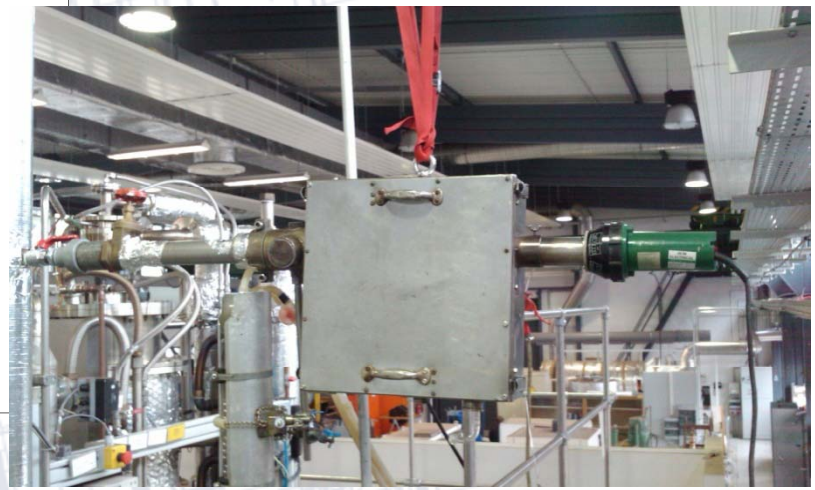
Zyklon
Gewebefilter

SO_3-Messapparatur

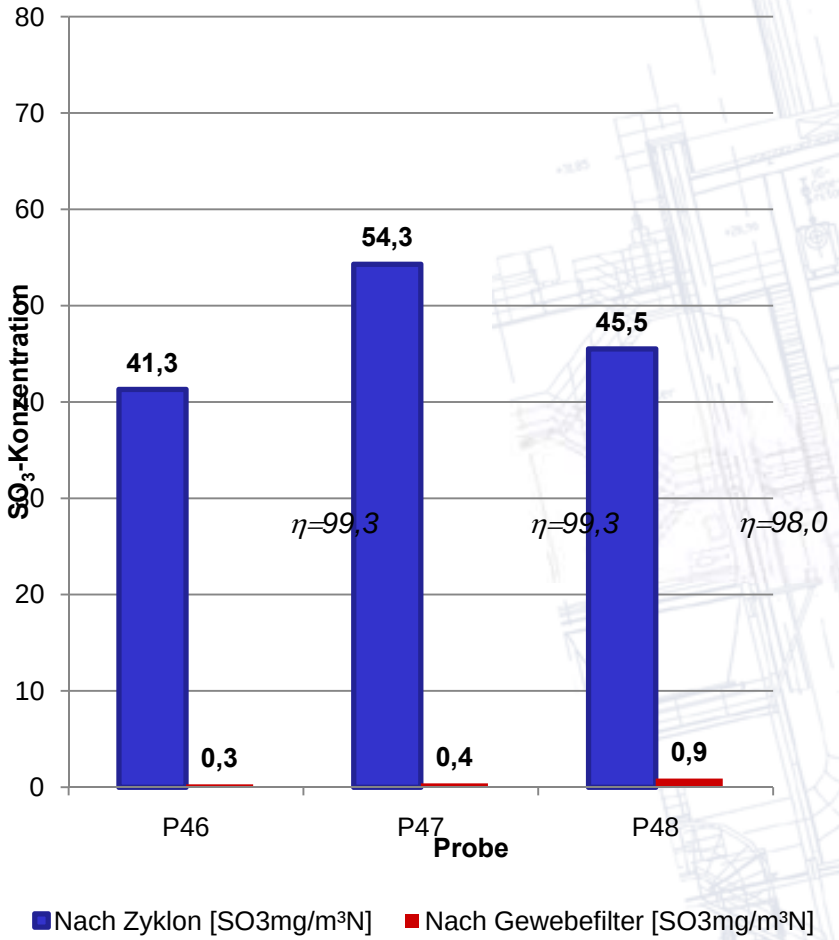


Bezeichnung der Komponenten

1	Absaugsonde mit Quarzrohr	10	Badthermostat
2	Heizpatrone für Absaugsonde (H1)	11	Kondensatfalle
3	Grobstaubzyklon	12	Trockenturm
4	Feinstaubzyklon	13	Vakuumpumpe
5	Quarzglasabsolutfilter	14	Gasmengenzähler
6	Isolationsbehälter	ϑ_1	Temperatur im Isolationsbehälter
7	Heizpatrone für Isolationsbehälter (H2)	ϑ_2	Eintrittstemperatur des Gases
8	Schlangenrohrkühler	ϑ_3	Austrittstemperatur des Gases

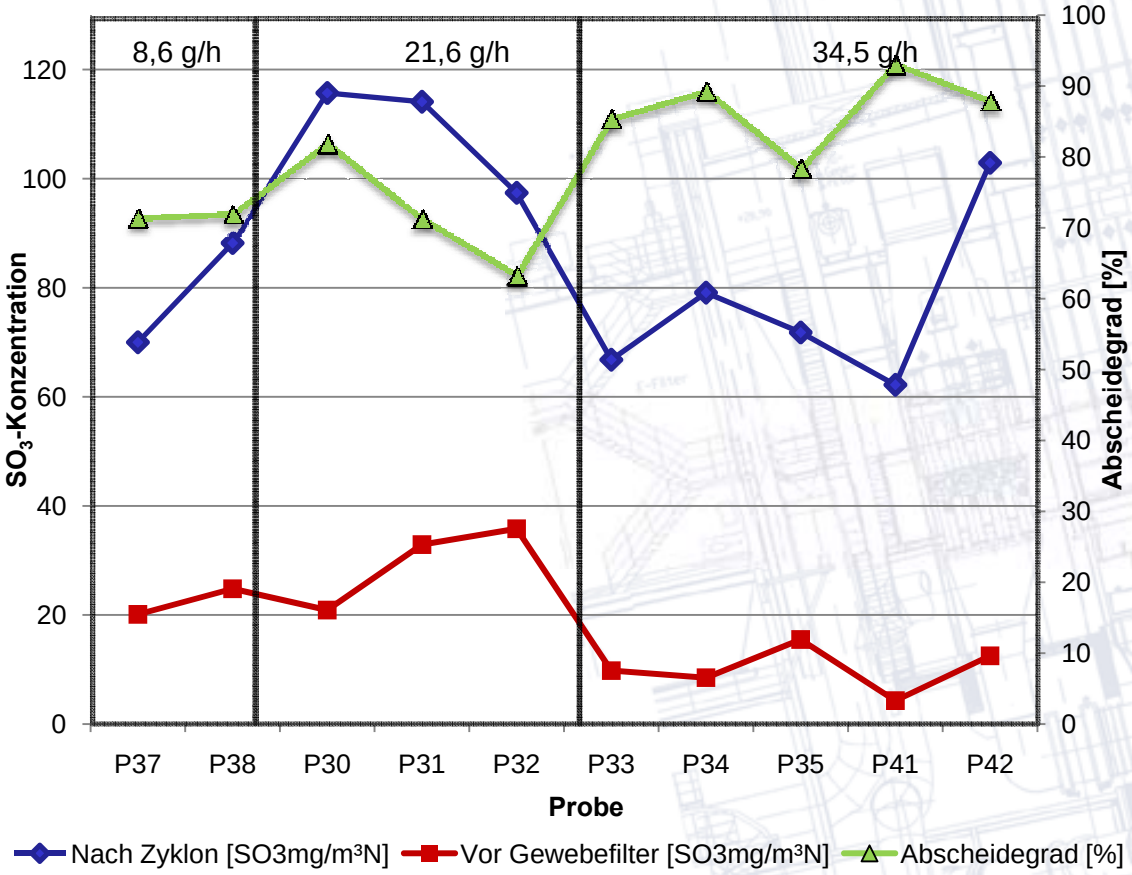


Ergebnisse der Versuchsfahrt (3) zur Beurteilung des prinzipiellen Einflusses der Flugasche

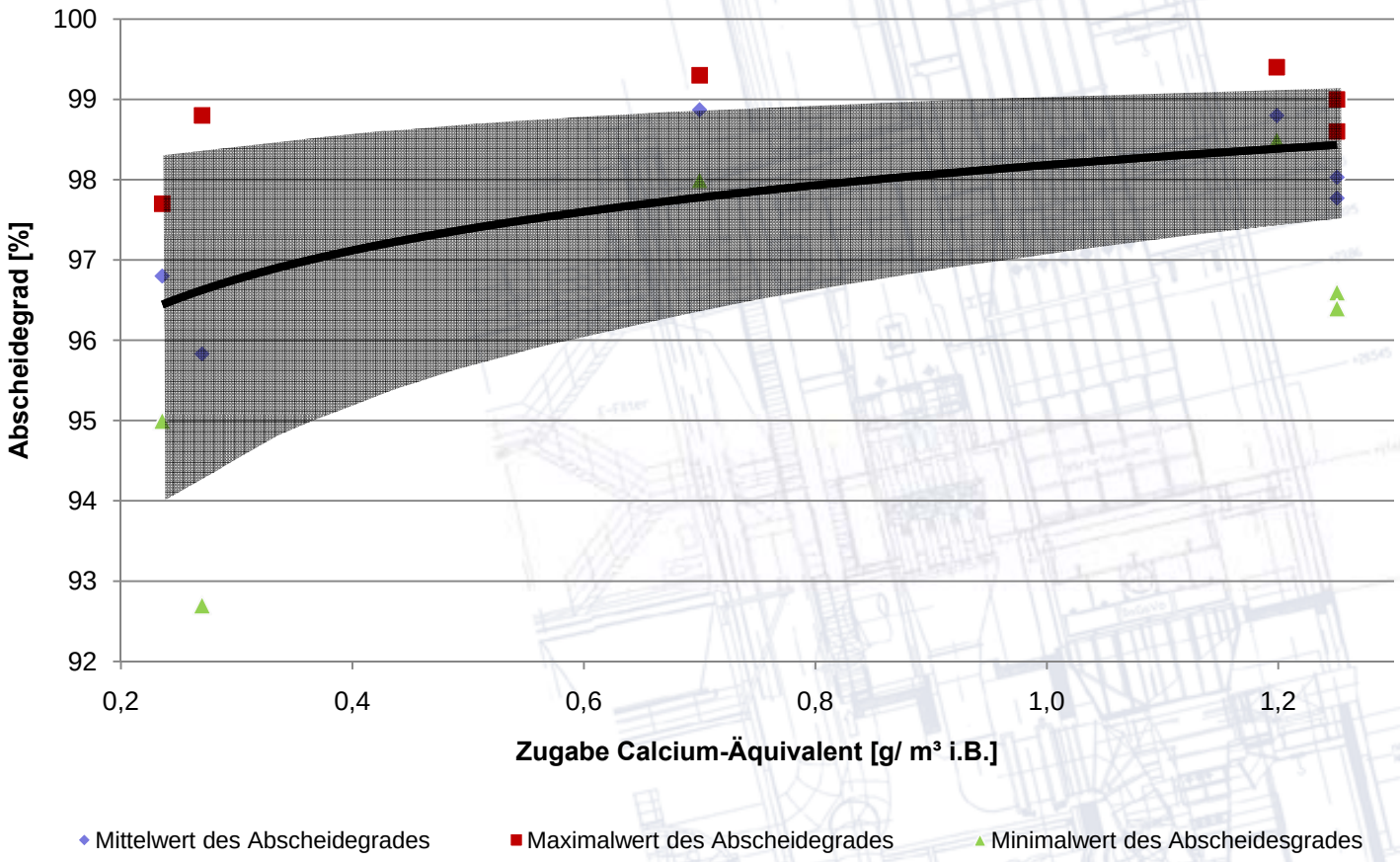


- SO_3-Rohgasmittelwert 47,0 mg/m³
- SO_3-Reingasmittelwert 0,5 mg/m³
- mittlerer Abscheidegrad 98,9 %

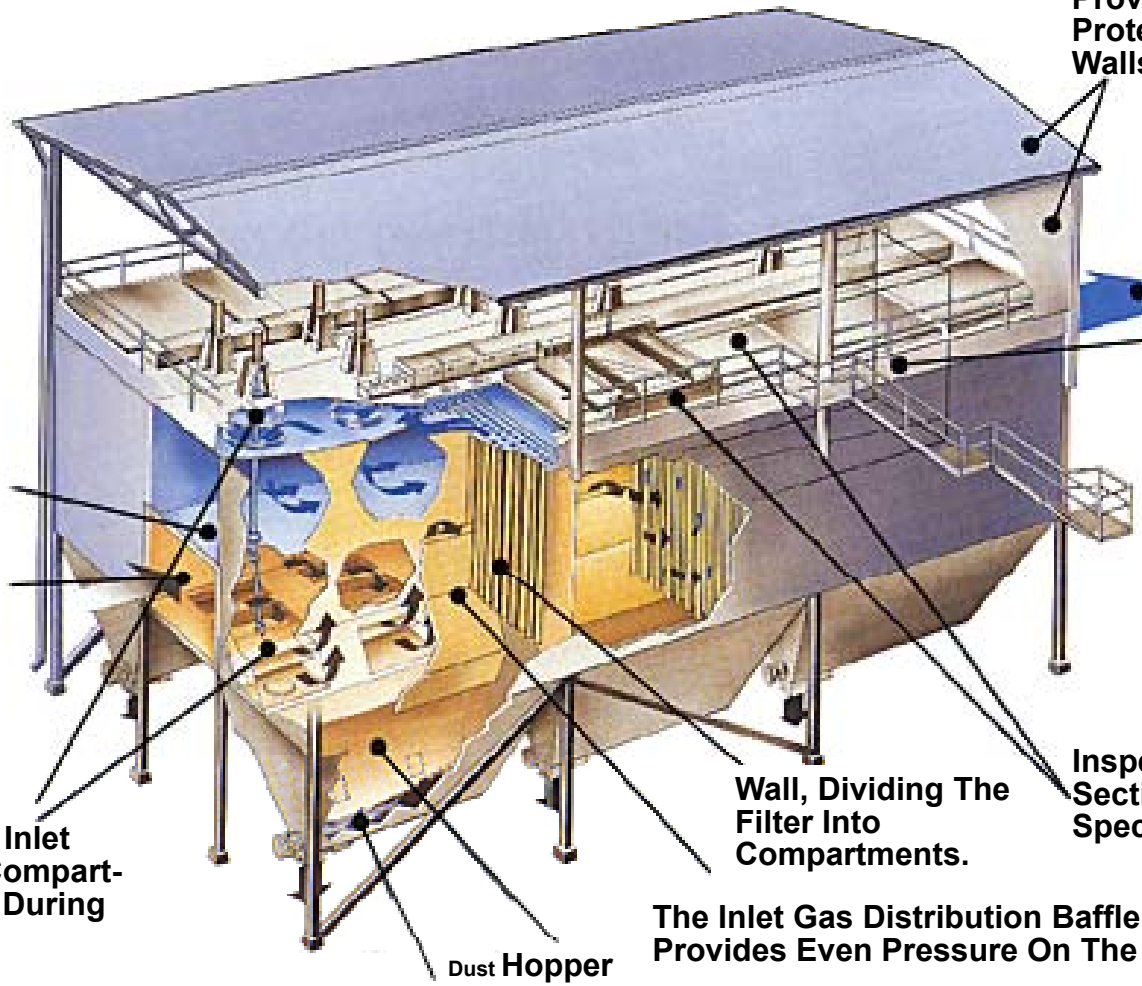
Ergebnisse zum Einflusses der Abscheidung in der Flugphase an Flugasche



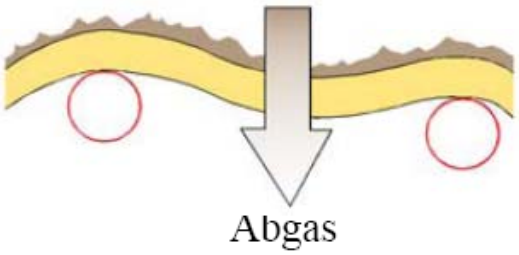
SO_3-Abscheidung in Abhängigkeit der Calcium-Äquivalente



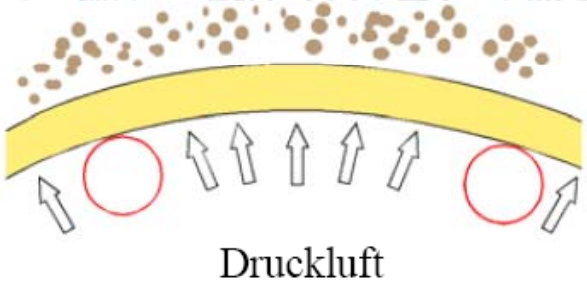
Aufbau eines Gewebefilters Typ ALSTOM, Optipuls LKP



Merkmale von Gewebefiltern / Trockensorption

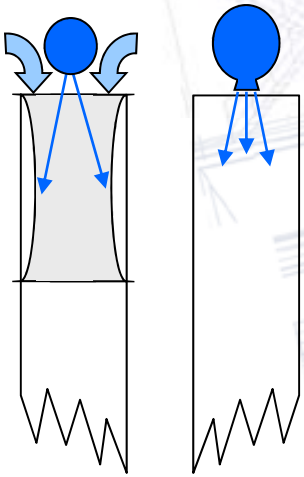


Filtration



Abreinigung

Abreinigung mit Düseneinsatz
Sekundärluft
6 - 7mal mehr als Primärluft
- langsamer Puls
- kurze Filterschläuche (~ 3 m)



Niederdruck
200 kPa

Direkt Pulsung
Primärluft expandiert direkt in den Filterschlauch - Sekundärluft nur ca. 1-2faches der Primärluftmenge
- kurzer und schneller Puls
- „tiefer“ Puls
  ≡ längere Filterschläuche (bis 8 m)

Merkmale von Gewebefiltern / Trockensorption

Merkmale von Gewebefiltern / Trockensorption

Die wichtigsten Kriterien zur Gewebefilterauslegung sind:

- **Filterflächenbelastung**

$$v_F = \frac{\dot{V}_{i.B.}[m^3/h]}{A_F[m^2]} = Filterflächenbelastung[m^3/m^2h]$$

- **Druckverlust des Filters**
  - **bei reinen Entstaubern ca. 8 – 12 mbar**
  - **bei kombinierter Entstaubung und Sorption ca. 12 – 20 mbar beträgt. Der maximale Auslegungsdruck liegt sehr häufig bei 25 – 35 mbar**

- **Filtermedium**
- **Druckluftverbrauch zur Filterabreinigung**
- **Anströmung der Filterschläuche**

Kosten

Merkmale von Gewebefiltern / Trockensorption

Die wichtigsten Kriterien zur Gewebefilterauslegung sind:

- **Filtermedium**
  - **Beständigkeit (Temperatur, Chemisch, Mechanisch)**
  - **Filtrationsbedingungen (Staubbeschaffenheit, Abscheideleistung, usw.)**
  - **Kosten**
- **Druckluftverbrauch zur Filterabreinigung**
- **Anströmung der Filterschläuche**
- **Kosten**

Anlagenbeispiele

Liddell 4X500 MWe Coal Fired Power Station, Australia

ESP -> FF Conversion Retrofit

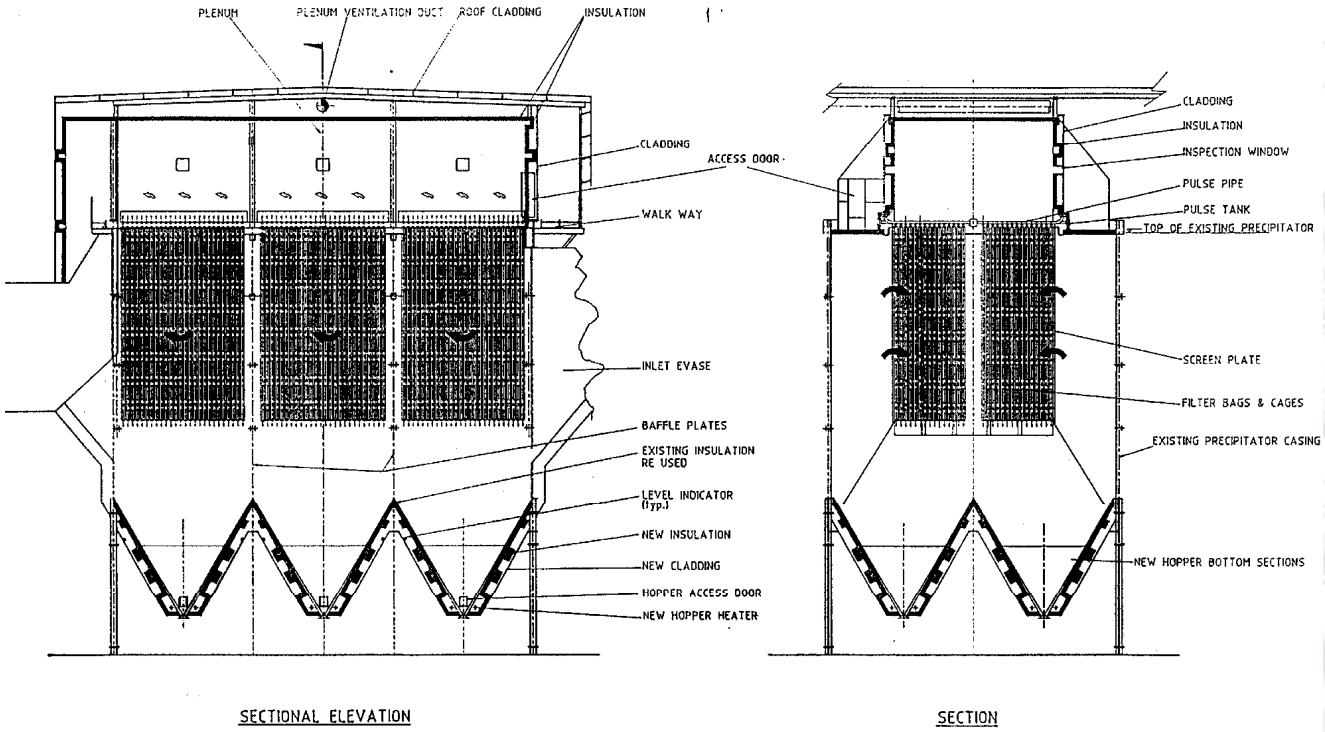
Unit Rating (MWe)	500
Boiler Type	Pulverized coal fired
Gas volume (m^3/h)	3,384,000
Gas temperature (degC)	135
Start-up	1991
No. of Bags (pcs.)	14,664
Bag length (m)	8
Bag material	PPS/PPS (Ryton)
Inlet fly ash (g/Nm^3_{wg})	40
A/C-ratio (m/h)	72
Guarantee value (mg/Nm^3_{dg})	80
Guarantee DP across bags (kPa)	1.35

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Liddell 4X500 MWe Coal Fired Power Station, Australia

ESP -> FF Conversion Retrofit



Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Liddell 4X500 MWe Coal Fired Power Station, Australia

ESP -> FF Conversion Retrofit

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

- 750 MWe supercritical pulverized coal fired boiler in Queensland, Australia. Largest single generating unit in Australia.
- Boiler delivered by Babcock Hitachi in Japan
- Base load boiler
- Coal ash content approx. 25 - 28 %, coal S-content approx. 0.3 – 0.5 %
- Start-up fuel: Low S diesel oil (max 0.3 % S)
- Boiler commissioned May 2007

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

- Plant layout: Boiler -> APH -> FF -> Fan -> Stack
- Design gas flow 958 m^3/s @ 125 degC
- Inlet fly ash 39 g/Nm^3_{wg} (performance coal), 48 g/ Nm^3_{wg} (worst coal)
- FF size 2 x LKP-2x4x1020-8.0, filter area 52 224 m^2
- FF design A/C-ratio 66 m/h N, 70.4 m/h N-1
- FF flange-to-flange pressure drop guarantee: 2 kPa (N-1)
- FF dust emission guarantee: 50 mg/Nm^3_{dg}
- FF dust emission measured at 6 mg/Nm^3_{dg} at actual gas flow 1053 m^3/s, vs design 958 m^3/s (+ 10 %)
- Bag material: PPS/PPS (Ryton/Ryton)
- Laboratory bag analysis performed August 2008 at approximately 9000 operating hours shows that the bags are in very good condition.

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Anlagenbeispiele

Kogan Creek 750 MWe Coal Fired Power Station, Australia

Quelle: ALSTOM, ECS P. Wieslander

Zusammenfassung

- **die im Rahmen der Konzeptstudie betrachteten SO_3-Minderungsmaßnahmen ist die Trockensorption am effektivsten.**

- **durch die Untersuchungen konnte ein hohes SO_3-Abscheidepotential Kalkstein ($CaCO_3$) und Flugasche nachgewiesen werden**

- **die Gewebefiltertechnologie ist hinter Kraftwerken seit langen Jahren etabliert und steht für sehr hohe Abscheideleistung, unabhängig der Staubzusammensetzung und -beschaffenheit**