

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50842/2014 (51) Int. Cl.: **B01D 53/68** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 20.11.2014 **B01D 53/64** (2006.01)
(45) Veröffentlicht am: 15.05.2016

(56) Entgegenhaltungen:
US 2013312646 A1
US 2003103882 A1
DE 3040078 A1
JP H1026010 A

(73) Patentinhaber:
Andritz AG
8045 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Fraissler Gerald Dipl.Ing.
8043 Graz (AT)
Anderl Helmut Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)

(54) **Verfahren zum Einsatz von hydratisierten Sorptionsmitteln in thermischen Prozessanlagen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Begrenzung der Korrosion und Emissionen bei thermischen Prozessanlagen unter Einbindung von bei der Verbrennung freigesetzten Problemstoffen wie z.B. Chlor, Chlorverbindungen und Schwermetallen. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass während der Verbrennung bzw. vor Erreichen des Abgasweges ein hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter zugesetzt wird, wobei nach dem Zusetzen des hydratisierten Sorptionsmittels zum Verbrennungsprozess chemisch gebundenes Wasser und/oder Hydroxidgruppen und/oder Hydroniumionen abgespalten und reaktive Oxidmischungen gebildet werden. Über diese reaktiven Oxidmischungen können durch alumosilikatische Chemisorption Problemstoffe, wie z.B. Chloride und Schwermetalle, in die alumosilikatische Stoffmatrix eingebunden werden.

Dadurch können Verschlackungen, Bettagglomerationen, Verschmutzungen und Anbackungen sowie Alkali- und Chlorbursting an der Feuerfestauskleidung, Hochtemperaturkorrosion und Fouling an den Wärmetauscherflächen und anderen Anlagenteilen vermindert und unterbunden sowie im Hinblick auf die Entsorgung die relevanten Aschequalitäten verbessert werden. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass es bei Verbrennung etwa von Ersatzbrennstoffen durch

alumosilikatische Chemisorption der Problemstoffe zur verstärkten Abreicherung von metallischem Aluminium und anderen metallischen Phasen in den Verbrennungsgaschen und damit zu einem verminderten Reaktionsrisiko insbesondere in den Flug- und Filteraschen kommt. Durch die Inertisierung von Problemstoffen bereits während des Verbrennungsprozesses kann die nachgeschaltete Abgasreinigung kleiner konzipiert werden oder kann bei idealer Einbindungsrate sogar gänzlich entfallen.

Beschreibung

VERFAHREN ZUM EINSATZ VON HYDRATISIERTEN SORPTIONSMITTELN IN THERMISCHEN PROZESSANLAGEN

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Begrenzung der Korrosion und Emissionen bei thermischen Prozessanlagen unter Einbindung von bei der Verbrennung freigesetzten Problemstoffen wie z.B. Chlor, Chlorverbindungen und Schwermetallen.

[0002] Der wirtschaftliche Betrieb von Biomasse, Ersatzbrennstoff oder fossilen Brennstoff verfeuernden thermischen Prozessanlagen, insbesondere Verbrennungs- oder Kesselanlagen, bedarf hoher Brennstoffflexibilitäten. Betriebs- und entsorgungsrelevante Problemstoffgehalte in Form von Salzbildnern und Metallen in den Brennstoffen sind daher auf Dauer auch bei hohem Aufbereitungsaufwand nicht vermeidbar. Unter Salzbildnern werden die Elemente der siebten Hauptgruppe im Periodensystem wie z.B. Chlor sowie Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Chrom oder deren Oxide verstanden, als verbrennungskritische Metalle gelten Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Schwermetalle (Dichte ≥ 5 g/cm³) und das Leichtmetall Aluminium. Schwermetalle und das Leichtmetall Aluminium können auch in metallischer Form (als Reinmetall oder als Legierung) im Brennstoff vorliegen und zeigen durch ihre niedrigen Schmelzpunkte ≤ 1.000 °C besonders negative Eigenschaften auf den Anlagenbetrieb und die Ascheentsorgung. Weitere durch die Verbrennung verursachte oder im Verbrennungsprozess freigesetzte Problemstoffe sind Dioxine und Furane, Chlorkohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0003] Durch die Freisetzung der Problemstoffe im Verbrennungsprozess wird ihre Aufkonzentrierung im Abgas und in den Ascheströmen bewirkt. Dies hat zur Folge, dass zum einen metallische Oberflächen, insbesondere Wärmetauscher in der Brennkammer und/oder den nachfolgenden Abgaszügen korrosiv angegriffen werden, zum anderen der Anlagenbetrieb durch Verschlackungen, Bettagglomerationen (bei Wirbelschichtfeuerungen), Verschmutzungen und Anbackungen gestört wird und nicht zuletzt die hinsichtlich Entsorgung relevanten Eigenschaften der anfallenden Aschequalitäten verschlechtert werden können. Bei den Verbrennungssachen sind von der Aufkonzentrierung insbesondere die Flug- und Filterasche (Ascheanfall bei Abgastemperaturen ≤ 400 °C) betroffen, zurückzuführen hauptsächlich auf Salzkondensationen bzw. Resublimationen im kälter werdenden Abgasweg. In diesen Aschen vorliegende metallische Phasen können überdies durch Reaktion zu Metallbränden führen oder bei der Entsorgung durch Hydratation explosionsgefährlichen Wasserstoff bilden.

[0004] Ein Verfahren zur Eindüsung eines Sorptionsmittels in die Brennkammer zum Verhindern von Hochtemperaturkorrosion ist z.B. aus WO1998003616A1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird Bentonit bei Temperaturen von 120 bis 140 °C unter überatmosphärischem Druck sauer aktiviert und vor Eindüsung mit Glasmehl bzw. Glasstaub vermischt. Aufgrund des eher sauren Charakters von Bentonit in Kombination mit Glasmehl bzw. Glasstaub (Molverhältnis Aluminiumoxid : Siliziumoxid $< 0,13$) werden Problemstoffe überwiegend silikatisch eingebunden, womit verbrennungskritische Salzbildner und Metalle im Vergleich zu Stoffen mit basischem Charakter aber nicht so gut fixiert werden können. Damit ergibt sich hier wohl keine Verbesserung hinsichtlich Verschlackungen, Bettagglomerationen, Verschmutzungen und Anbackungen. Das Verfahren ist apparativ sehr aufwändig und daher vermutlich mit hohen Kosten verbunden.

[0005] Aus EP1354167A1, EP2381169A2 und US8052803B2 ist bekannt, dass zum Verhindern einer chlorinduzierten Korrosion Schwefelverbindungen, wie z.B. Ammoniumsulfat, Eisensulfat und Schwefelsäure, in die Brennkammer eingedüst werden, mit dem Ziel, die während der Verbrennung freigesetzten kritischen Metalle durch Verschieben des Chlor-Schwefel-Verhältnisses in weniger gefährlichen Sulfaten zu binden. Durch die Eindüsung von Schwefelverbindungen besteht einerseits die Gefahr der Anhebung des Säuretaupunktes im Abgas und in der Folge von Korrosionserscheinungen; andererseits führt die mit der Schwefeldosierung

verbundene Erhöhung des Gesamtanteils an Salzbildnern in den Verbrennungsaschen insbesondere „am kalten Ende“ des Abgasweges zu einer Erhöhung des Korrosions- und Verschmutzungsrisikos. Der erhöhte Anteil an löslichen Feststoffen verschlechtert überdies die entsorgungsrelevanten Aschequalitäten. Aus der US 2013/0312646A1 und der US 2003/0103882 A1 ist weiters bekannt, dass zur weiteren Verwertung von Kohleflugaschen, aber auch Aschen aus der Hausmüllverbrennung, als bauchemisches Bindemittel, Schichtsilikate (Glimmer, Talk, Chrysotil, Tone/Lehme wie Chlorite, Glaukonit, Illit, Palygorskit, Pyrophyllit, Saukonit, Vermiculit, Kaolinit, Montmorillonit) dem Verbrennungsprozess zugesetzt werden. Um die eher reaktionsträgen (starke chemische Bindung von Hydratwasser im Schichtgerüst) Schichtsilikate nach ihrer Einbringung in den thermischen Prozess rascher thermisch zu aktivieren und metallisches Quecksilber zu oxidieren, werden in beiden Verfahren Halogenide und/oder alkalische Pulver zusätzlich als Katalysator eingebläst.

[0006] Ziel der gegenständlichen Erfindung ist es, die entstehenden Problemstoffe bereits bei der Entstehung zu fixieren, so dass sie nicht in leicht reaktiver Form in die nachgeschalteten Anlagen und/oder Anlagenteile geraten und dort Schäden anrichten können.

[0007] Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass während der Verbrennung bzw. vor Erreichen des Abgasweges ein hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter zugesetzt wird, wobei als hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter Geopolymere, hydratisierte hydraulische und latent hydraulische Phasen oder Sedimentite eingesetzt werden und die hydratisierten Sorptionsmittel einen molaren Faktor Aluminiumoxid : Siliziumoxid $\geq 0,13$ und einen damit basischen Charakter aufweisen, wobei als hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter Geopolymere, hydratisierte hydraulische und latent hydraulische Phasen oder Sedimentite eingesetzt werden und die hydratisierten Sorptionsmittel einen molaren Faktor Aluminiumoxid : Siliziumoxid $\geq 0,13$ und einen damit basischen Charakter aufweisen, wobei nach dem Zusetzen zum Verbrennungsprozess chemisch gebundenes Wasser und/oder Hydroxidgruppen und/oder Hydroniumionen des hydratisierten Sorptionsmittels abgespalten und reaktive Oxidmischungen gebildet werden können. Durch die alumosilikatische Chemisorption können Problemstoffe aus den Brennstoffen bei den in Verbrennungsprozessen vorliegenden Temperaturen in die Stoffmatrix von zum Verbrennungsprozess zugegebenen Geopolymeren und/oder hydratisierten hydraulischen und/oder hydratisierten latent hydraulischen Phasen und/oder Sedimentite dauerhaft eingebunden werden.

[0008] Vorteilhafterweise binden die reaktiven Oxidmischungen durch alumosilikatische Chemisorption Problemstoffe, wie z.B. Chloride und Schwermetalle, in die alumosilikatische Stoffmatrix ein, wobei die Bildung der reaktiven Oxidmischungen bereits bei Temperaturen oberhalb von 450 °C erfolgen kann. Dadurch können die im Verbrennungsprozess freigesetzten Problemstoffe noch in der Brennkammer bzw. vor Erreichen des Abgasweges durch Chemisorption in die alumosilikatische Mineralmatrix des Sorptionsmittels dauerhaft und unlöslich eingebunden und auf diese Weise weiteren Reaktionsprozessen entzogen („inertisiert“) werden. Zunächst werden die Problemstoffe mittels Physisorption an der Oberfläche angelagert, bevor sie abhängig von der Verweilzeit und der Temperatur durch alumosilikatische Chemisorption in die Stoffmatrix des Sorptionsmittels eingebunden werden. Durch die Zusammensetzung des Sorptionsmittels können Verschlackungen, Bettagglomerationen, Verschmutzungen und Anbackungen sowie Alkali- und Chlorbursting (Einlagerung von Alkalimetallen bzw. Chlor in die Ausmauerung) an der Feuerfestauskleidung, in weiterer Folge Hochtemperaturkorrosion, wie z.B. durch Chlor, Chloride, Salzsäure, Sulfat, Sulfid verursacht, Fouling an den Wärmetauscherflächen und anderen Anlagenteilen sowie schließlich und im Hinblick auf die Entsorgung das Auswaschen von löslichen Feststoffen in den Deponieuntergrund erfolgreich vermindert und unterbunden werden.

[0009] Ein weiterer vorteilhafter Aspekt der gegenständlichen Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass metallisches Aluminium und andere metallische Phasen in den Flug- und Filterschen abgereichert werden: Durch die alumosilikatische Chemisorption der Salzbildner wird ein Angriff derselben auf die Passivschicht der aus metallischen Brennstoffbestandteilen gebildeten Metalltropfen und damit der Zerfall in feine Metalltröpfchen verhindert, die mit dem Abgasstrom

leicht aus der Verbrennung ausgetragen werden. Vielmehr können die metallischen Phasen noch während des Verbrennungsprozesses über Redoxprozesse (z.B. Thermitreaktion) zu für die Anlage unschädlichen Oxiden aufreagiert werden.

[0010] Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass durch die Inertisierung von Problemstoffen bereits während des Verbrennungsprozesses die nachgeschaltete Abgasreinigung kleiner ausgeführt werden oder kann sogar gänzlich entfallen kann.

[0011] Für die Funktionalität der alumosilikatischen Chemisorption spielt der Herstellungsvorgang der Geopolymere auf saurem oder alkalischem Weg keine Rolle.

[0012] Als Rohmaterial für die Herstellung der Geopolymere dienen alumosilikatreiche Stoffe mit einem Gesamtanteil an Siliziumoxid und Aluminiumoxid von idealerweise ≥ 50 Masseprozent, bezogen auf die Trockenmasse der Stoffe.

[0013] Ein Anteil von Sedimentiten im hydratisierten Sorptionsmittel in Form von Residualsedimentiten wie z.B. Laterit, Bauxit zeigt besonders vorteilhafte Eigenschaften auf die alumosilikatische Chemisorption der Problemstoffe. Ebenso günstig wirkt sich ein Anteil von hydratisierten hydraulischen und/oder latent hydraulischen Phasen wie z.B. Kalziumalumosilikathydrat, Kalziumaluminiumhydrat und Kalziumsilikathydrat in Form von Zementstein und/oder Betonstein aus. Die genannten Stoffe können entweder zerkleinert bereits während der Nassmischung zur Herstellung der Geopolymere beigemischt oder aber den bereits fertig hergestellten Geopolymeren trocken zugemischt werden. Die Korngröße des Sorptionsmittels beeinflusst einerseits die Verweilzeit in der Brennkammer (insbesondere bei Wirbelschichtfeuerungen) und andererseits den Ausnutzungsgrad des Sorptionsmittels.

[0014] Erfindungsgemäß kann die Zugabe des hydratisierten Sorptionsmittels abhängig vom Typ der thermischen Prozessanlage entweder gemeinsam mit dem Brennstoff oder anderen Trägermaterialien oder aber direkt in die Brennkammer bzw. in die mit der Brennkammer zusammenhängenden Systeme (z.B. Umlaufsystem bei Wirbelschichtanlagen: Zyklon, Siphon bzw. Bettmaterialrücklauf gekühlt oder ungekühlt) erfolgen. Die Aufgabe kann dabei sowohl in trockener als auch suspensierter Form durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Begrenzung der Korrosion und Emissionen bei thermischen Prozessanlagen unter Einbindung von bei der Verbrennung freigesetzten Problemstoffen wie z.B. Chlor, Chlorverbindungen und Schwermetallen, **dadurch gekennzeichnet**, dass während der Verbrennung bzw. vor Erreichen des Abgasweges ein hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter zugesetzt wird, wobei als hydratisiertes Sorptionsmittel mit basischem Charakter Geopolymere, hydratisierte hydraulische und latent hydraulische Phasen oder Sedimentite eingesetzt werden und die hydratisierten Sorptionsmittel einen molaren Faktor Aluminiumoxid : Siliziumoxid $\geq 0,13$ und einen damit basischen Charakter aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem Zusetzen des hydratisierten Sorptionsmittels zum Verbrennungsprozess chemisch gebundenes Wasser und/oder Hydroxidgruppen und/oder Hydroniumionen des hydratisierten Sorptionsmittels abgespalten und reaktive Oxidmischungen gebildet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reaktiven Oxidmischungen durch alumosilikatische Chemisorption Problemstoffe, wie z.B. Chloride und Schwermetalle, in die alumosilikatische Stoffmatrix einbinden.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Bildung der reaktiven Oxidmischungen bei Temperaturen oberhalb von 450 °C erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass metallisches Aluminium und andere metallische Phasen in den Flug- und Filteraschen durch die alumosilikatische Chemisorption von Salzbildnern abgereichert werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Größe einer nachgeschalteten Abgasreinigung reduziert werden oder die Abgasreinigung gänzlich wegfallen kann.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Geopolymere, hydratisierten hydraulischen und latent hydraulischen Phasen sowie Sedimentite variabel in allen Mischungsverhältnissen zueinander gemischt werden können.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Sedimentite Residualsedimentite wie z. B. Laterit, Bauxit eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hydratisierten hydraulischen und latent hydraulischen Phasen in Form von Zementstein und/oder Betonstein eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Problemstoffe - Salzbildner und verbrennungskritische Metalle sowie Dioxine und Furane, Chlorkohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Salzbildner die Elemente der siebten Hauptgruppe im Periodensystem wie z.B. Chlor sowie Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Chrom oder deren Oxide sind.
12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass verbrennungskritischen Metalle Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Schwermetalle mit einer Dichte $\geq 5 \text{ g/cm}^3$, sowie das Leichtmetall Aluminium in metallischer Form und andere tiefschmelzende metallische Phasen mit Schmelzpunkten $\leq 1.000 \text{ °C}$ sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zugabe des hydratisierten Sorptionsmittels gemeinsam mit dem Brennstoff oder anderen Trägermaterialien erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zugabe des hydratisierten Sorptionsmittels direkt in die Brennkammer bzw. in die mit der Brennkammer zusammenhängenden Systeme wie z.B. Umlaufsystem bei Wirbelschichtanlagen, Zyklon, Siphon bzw. Bettmaterialrücklauf gekühlt oder ungekühlt, erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das hydratisierte Sorptionsmittel in trockener Form zugegeben wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das hydratisierte Sorptionsmittel in suspendierter Form zugegeben wird.

Hierzu keine Zeichnungen