

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 661 416 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93120993.6**

51 Int. Cl.⁶: **F01K 9/00, F01K 21/06**

22 Anmeldetag: **28.12.93**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.07.95 Patentblatt 95/27

72 Erfinder: **Arnal, Michel Philippe, Dr.**
Schulstrasse 24
CH-5415 Nussbaumen (CH)
Erfinder: **Blangetti, Francisco Leonardo, Dr.**
Austrasse 1
CH-5400 Baden (CH)
Erfinder: **Bodmer, Maurice, Dr.**
Haldenstrasse 39
CH-5415 Nussbaumen (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

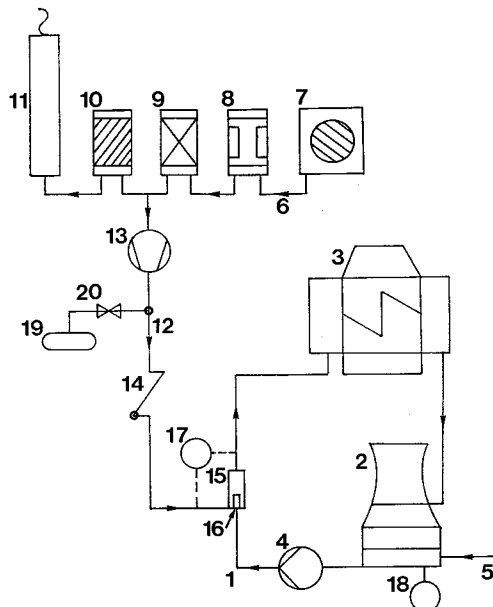
71 Anmelder: **ABB Management AG**
Haselstrasse 16
CH-5401 Baden (CH)

54 **Verfahren und Vorrichtung zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken.**

57 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken zu schaffen, welches ohne die Zugabe von Schwefelsäure abläuft.

Dies wird dadurch erreicht, dass als Mittel zur Konditionierung Kohlendioxyd verwendet wird. In fossilbefeuerten Kraftwerken werden die ohnehin anfallenden und zum Teil aus Kohlendioxyd bestehenden Kaminabgase als Mittel zur Konditionierung eingesetzt.

Dazu ist der Kühlwasserkreislauf (1) über eine hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage (9) angreifende Zuführleitung (12) mit der Abgasleitung (6) des Kessels (7) verbunden, in der Zuführleitung (12) sind ein Kompressor (13) eine Begasungseinrichtung (15) mit einer Düse (16) und zwischen Zuführleitung (12) und Kühlwasserkreislauf (1) eine Mess- und Regelvorrichtung (17) angeordnet.



EP 0 661 416 A1

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken.

5

Stand der Technik

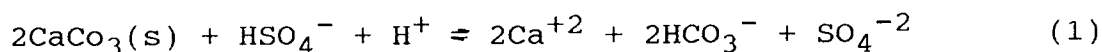
Zur Abführung schädlicher Verlustwärme und zur Kondensation des Arbeitsdampfes werden in Wärme-
kraftanlagen grosse Mengen an Wasser und Luft als Kühlmittel benötigt. Die Luft dient der Kühlung des im
Kondensator aufgeheizten Kühlwassers, indem sie dessen Verdampfungswärme aufnimmt und ausserdem
zur Verdunstung beiträgt. Aufgrund der Verdunstung steigt jedoch der Salzgehalt des Kühlwassers, was zu
Abscheidungen von Kalziumkarbonat im Kühlwasserkreislauf führt. Um solche Kalkablagerungen zu vermei-
den, wird das Kühlwasser unter Zudosierung von Chemikalien gereinigt.

10

Bekannt sind derartige Verfahren zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken unter Verwendung
von Schwefelsäure, wobei die Karbonathärte in Kalziumsulfat umgesetzt wird. Dabei hat die Schwefelsäure
mehrere Funktionen zu erfüllen. Durch die Senkung des pH-Wertes der Lösung wird das vorhandene
schwerlösliche, suspendierte Kalziumkarbonat in der Kondensatorberohrung in Hydrogenkalziumkarbonat
(Bikarbonat) nach:

15

20



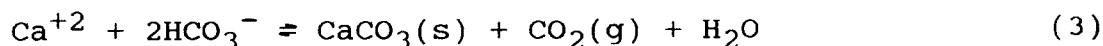
überführt und ein Teil der Bikarbonat-Anionen

25



werden in gelöstes Kohlendioxyd umgewandelt. Im Kühlturm geht das gelöste Kohlendioxyd nach der
Gleichung

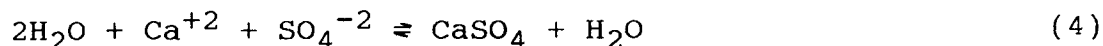
30



35

in den gasförmigen Zustand über, so dass sich ein Bikarbonat-Niederschlag bildet. Infolge der Dosierung
von Schwefelsäure wird ein Teil der Bikarbonat-Anionen in der Lösung durch Sulfat-Anionen ersetzt.
Kalziumsulfat, in seiner gewöhnlichen Kristallform mit zwei Wassermolekülen, d.h. Gips, besitzt ein viel
höheres Löslichkeitsprodukt als Kalziumkarbonat (siehe folgende Gleichung).

40



45

Damit lassen sich die Kalziumkonzentrationen in der gelösten, solvatierten Form im Wasserbecken des
Kühlturmes um etwa zwei Grössenordnungen erhöhen. Auf diese Weise kann die Bildung von Kalkinkrusta-
tionen im Kühlwasserkreislauf verhindert werden und man erreicht zudem einen hohen Eindickungsgrad bei
konsequenter Verringerung der Abschlammung.

50

Der Einsatz von Schwefelsäure zur Konditionierung des Kühlwassers ist allerdings mit einer Reihe von
Nachteilen verbunden. So entstehen wegen deren ätzenden und korrosiven Eigenschaften relativ hohe
Kosten und Risiken bei der Lagerung und Manipulation. Ausserdem werden sowohl das zumeist aus
Buntmetall bestehende Material der Kondensatorberohrung als auch das Betonmaterial des Kühlturmes
durch die Schwefelsäure angegriffen.

55

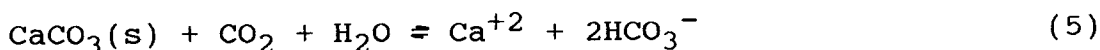
Darstellung der Erfindung

Die Erfindung versucht, all diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
und eine Vorrichtung zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken zu schaffen, welche ohne die

Zugabe von Schwefelsäure auskommen.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass als Mittel zur Konditionierung des Kühlwassers Kohlendioxyd eingesetzt wird. Dazu ist der Kühlwasserkreislauf direkt oder über eine Zuführleitung mit einem Kohlendioxyd-Behälter verbunden und zwischen beiden eine Mess- und Regelvorrichtung angeordnet.

Durch das Einspeisen des Kohlendioxyds in den Kühlwasserkreislauf wird der pH-Wert, ähnlich wie beim Einsatz von Schwefelsäure, gesenkt und damit das vorhandene schwerlösliche, suspendierte Kalziumkarbonat in Hydrogenkalziumkarbonat (Bikarbonat) nach:



überführt. Ein Teil der Bikarbonat-Anionen werden entsprechend Gleichung (2) wieder in gelöstes Kohlendioxyd umgewandelt. Dadurch sinkt die Konzentration der Karbonat-Ionen in der Lösung drastisch und das Löslichkeitsprodukt der beiden beteiligten Ionen (CO_3^{-2} und Ca^{+2}) wird unterschritten, so dass ein Niederschlag von Kalziumkarbonat nicht möglich ist. Das Kohlendioxyd bewirkt im geschlossenen Kühlwasserkreislauf die Auflösung der Kalziumkarbonat-Niederschläge nach Gleichung (3).

In fossilbefeuerten Kraftwerken ist es besonders zweckmässig, das ohnehin anfallende Kohlendioxyd der Kaminabgase als Mittel zur Konditionierung zu verwenden. Dazu ist der Kühlwasserkreislauf über eine hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage angreifende Zuführleitung mit der Abgasleitung des Kessels verbunden. In der Zuführleitung sind ein Kompressor und eine Begasungseinrichtung mit einer Düse angeordnet. Zwischen der Zuführleitung und dem Kühlwasserkreislauf ist eine Mess- und Regelvorrichtung angeordnet.

Der erfindungsgemässe Ersatz der Schwefelsäure durch das hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage aus der Abgasleitung entnommene Kohlendioxyd führt zur völligen Freihaltung des Kühlwasserkreislaufes von Schwefelverbindungen. Auf diese Weise können weder das Buntmetall der Kondensatorberohrung noch der Beton des Kühlturmes durch Schwefelsäure angegriffen werden.

Wird dagegen die Zuführleitung vor der Rauchgasentschwefelungsanlage mit der Abgasleitung verbunden und sind in der Begasungseinrichtung zwei Düsen angeordnet, kann auch der Schwefeldioxyd-Anteil der Kaminabgase als Mittel zur Konditionierung des Kühlwassers eingesetzt werden.

Ausser den bereits beschriebenen Reaktionen kommt es dabei durch die Zufuhr von Schwefeldioxyd und in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff nach:



zur Bildung von Sulfat-Anionen. Damit wird eine weitere Funktion der Schwefelsäurezugabe ersetzt, ohne dafür Schwefelsäure zu dosieren.

Ein zusätzlicher Vorteil dieser Lösungen zur Konditionierung des Kühlwassers bei fossilbefeuerten Kraftwerken ist der Wegfall der Notwendigkeit, von aussen chemische Verbindungen in das System einführen zu müssen.

Wird in der Zuführleitung ein Kohlendioxyd-Behälter mit integriertem Wechselventil angeordnet, kann bei höherem Bedarf zusätzlich Kohlendioxyd von aussen zugeführt werden. Dagegen wird das Kohlendioxyd bei einem Überschuss aus dem Verbrennungsprozess im Kohlendioxyd-Behälter gespeichert.

In der Zuführleitung ist zwischen dem Kompressor und der Begasungseinrichtung eine Rückschlagklappe angeordnet welche das Eindringen von Kühlwasser in den Kamin bei einer eventuellen Havarie verhindert.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand eines fossilbefeuerten Kraftwerkes mit in den geschlossenen Kühlwasserkreislauf integriertem Kühlturm dargestellt.

Die Figur zeigt die schematische Darstellung eines Kühlwasserkreislaufes mit Rauchgaseinspeisung hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage.

Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt. Die Strömungsrichtung der Arbeitsmittel ist mit Pfeilen bezeichnet.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Im geschlossenen Kühlwasserkreislauf 1 eines fossilbefeuerten Kraftwerkes sind neben dem Kühlturm 2 und dem Kondensator 3, eine Kühlwasserpumpe 4 sowie eine Zusatzwasserleitung 5 angeordnet. Die Abgasleitung 6 verläuft vom Kessel 7 über einen Elektrofilter 8, die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) 9 und eine Entstickungsanlage (DENOX) 10 zum Kamin 11. Hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage 9 zweigt von der Abgasleitung 6 eine Zuführleitung 12 ab, welche in den Kühlwasserkreislauf 1 mündet. Sie weist einen Kompressor 13, eine Rückschlagklappe 14 und eine Begasungseinrichtung 15 mit einer Düse 16 auf. Zwischen der Abgasleitung 6 und dem Kühlwasserkreislauf 1 ist eine Mess- und Regelvorrichtung 17 und am Kühlturm eine Messvorrichtung 18 für den pH-Wert angeordnet. Ausserdem ist die Zuführleitung 12 mit einem Kohlendioxyd-Behälter 19 über ein Wechselventil 20 verbunden.

Beim Betrieb des Kraftwerkes kommt es im Kühlturm 2 und im Kondensator 3 aufgrund der teilweisen Verdunstung des Kühlwassers zu Kalkablagerungen. Um das zu verhindern, bzw. die Ablagerungen aufzulösen, werden zunächst die pH-Werte im Kühlwasserkreislauf 1 mittels der Messvorrichtungen 17, 18 ermittelt. Die Regelvorrichtung 17 dosiert anschliessend die benötigten Mengen Rauchgas, d.h. Kohlendioxyd an die Begasungseinrichtung 15. Nach dessen Einspeisen über die Düse 16 in den Kühlwasserkreislauf 1 werden die Kalkablagerungen aufgelöst und in einer wässrigen Suspension ausgefällt, welche sich relativ einfach abschlämmen lässt.

Die in der Zuführleitung 12 angeordnete Rückschlagklappe 14 verhindert das Eindringen von Kühlwasser in den Kamin 11 bei einer eventuellen Havarie.

Benötigt man mehr Kohlendioxyd, als die fossile Verbrennung freisetzt, lässt sich das System durch zusätzliche Einspeisung von reinem CO₂ aus dem Kohlendioxyd-Behälter 19 weiter betreiben. Wird dagegen durch die Verbrennung mehr als das benötigte Kohlendioxyd erzeugt, kann dieses im Kohlendioxyd-Behälter 19 gespeichert werden. Mittels des Wechselventils 20 wird die Freigabe bzw. die Speicherung des Kohlendioxyds realisiert.

Bezugszeichenliste

1	Kühlwasserkreislauf
2	Kühlturm
3	Kondensator
4	Kühlwasserpumpe
5	Zusatzwasserleitung
6	Abgasleitung
7	Kessel
8	Filter
9	Rauchgasentschwefelungsanlage (REA)
10	Entstickungsanlage (DENOX)
11	Kamin
12	Zuführleitung
13	Kompressor
14	Rückschlagklappe
15	Begasungseinrichtung
16	Düse
17	Mess- und Regelvorrichtung
18	Messvorrichtung
19	Kohlendioxyd-Behälter
20	Wechselventil

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konditionierung des Kühlwassers in Kraftwerken, dadurch gekennzeichnet, dass als Mittel zur Konditionierung Kohlendioxyd verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Mittel zur Konditionierung des Kühlwassers fossilbefeuerteter Kraftwerke der dort anfallende Kohlendioxyd-Anteil der Kaminabgase eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Kohlendioxyd von aussen zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass auch der Schwefeldioxyd-Anteil der Kaminabgase als Mittel zur Konditionierung des Kühlwassers eingesetzt wird.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bei welcher im Kühlwasserkreislauf ein Kühlturm mit Zusatzwasserleitung sowie eine Messvorrichtung für den pH-Wert, eine Kühlwasserpumpe und ein Kondensator angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlwasserkreislauf (1) direkt oder über eine Zuführleitung (12) mit einem Kohlendioxyd-Behälter (19) verbunden und zwischen beiden eine Mess- und Regelvorrichtung (17) angeordnet ist.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, bei welcher im Kühlwasserkreislauf ein Kühlturm mit Zusatzwasserleitung und einer Messvorrichtung für den pH-Wert, eine Kühlwasserpumpe sowie ein Kondensator und in der Abgasleitung des Kessels, eine Rauchgasentschwefelungsanlage und der Kamin angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlwasserkreislauf (1) über eine hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage (9) angreifende Zuführleitung (12) mit der Abgasleitung (6) des Kessels (7) verbunden ist, in der Zuführleitung (12) ein Kompressor (13) eine Begasungseinrichtung (15) mit einer Düse (16) und zwischen Zuführleitung (12) und Kühlwasserkreislauf (1) eine Mess- und Regelvorrichtung (17) angeordnet sind.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführleitung (12) vor der Rauchgasentschwefelungsanlage (9) an der Abgasleitung (6) angreift und in der Begasungseinrichtung (15) zwei Düsen (16) angeordnet sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zuführleitung (12), ein Kohlendioxyd-Behälter (19) mit integriertem Wechselventil (20) angeordnet ist.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zuführleitung (12), zwischen dem Kompressor (13) und der Begasungseinrichtung (15), eine Rückschlagklappe (14) angeordnet ist.

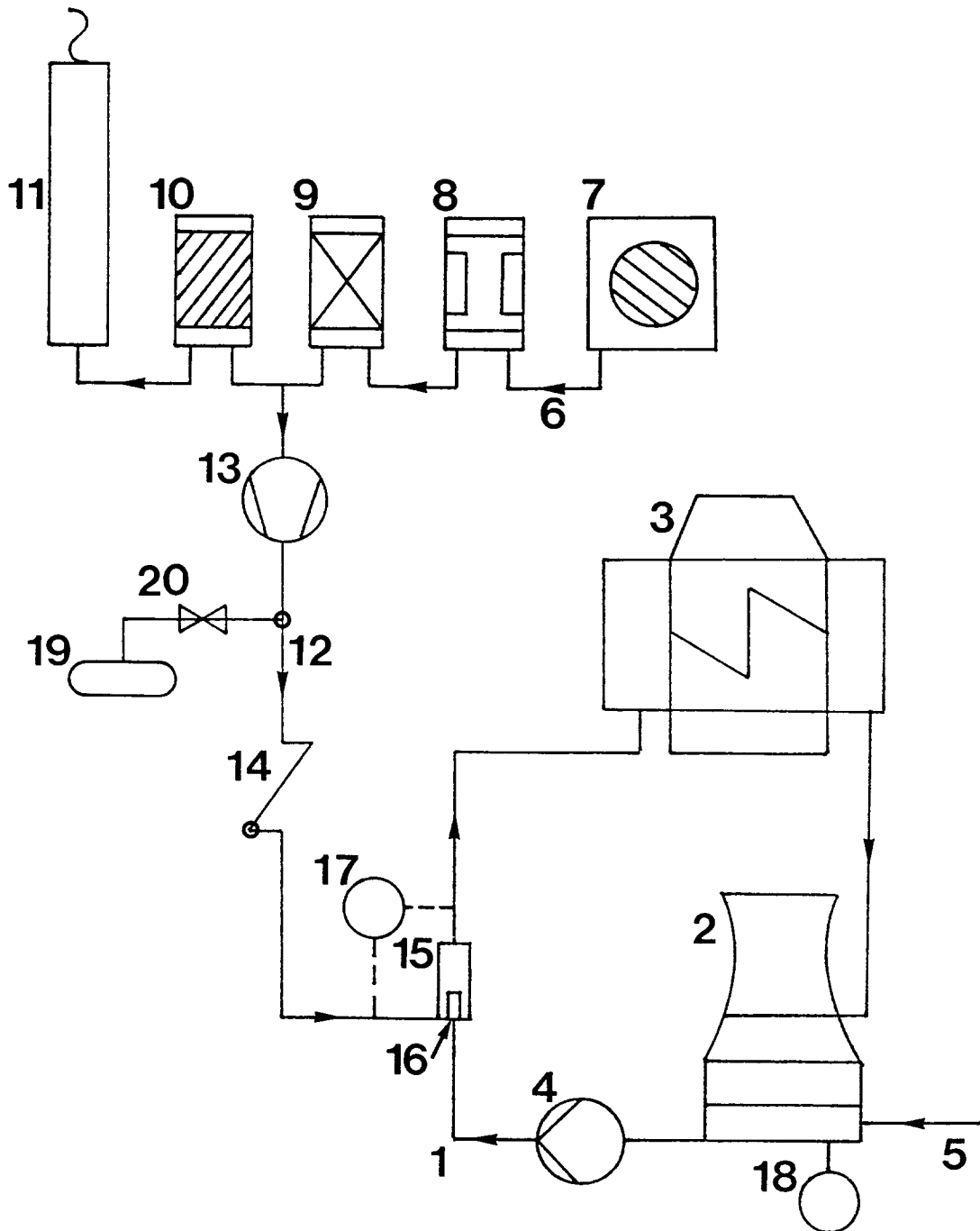
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0993

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-20 30 430 (VOLKSWAGENWERK AG) * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 24 * * Seite 6, Zeile 11 - Zeile 16 * * Ansprüche 1,2,6 *	1-3,5	F01K9/00 F01K21/06
A	---	6	
A	DD-A-204 463 (VEB ENERGIE KOMBINAT KARL MARX STADT) * das ganze Dokument * -----	1,4,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			F01K C02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. Mai 1994	Prüfer De Mas, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)