



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1048/96

(51) Int.Cl.⁶ : B01D 53/40
B01D 53/46, 53/18

(22) Anmeldetag: 14. 6.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1997

(45) Ausgabetag: 25. 5.1998

(56) Entgegenhaltungen:

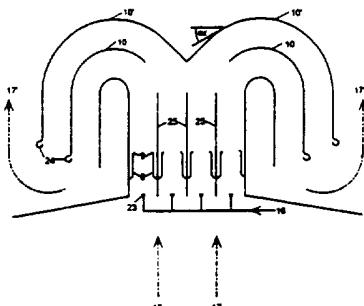
DE 4342162C1 DE 3223166A1

(73) Patentinhaber:

AUSTRIAN ENERGY & ENVIRONMENT SGP/WAAGNER-BIRO
GMBH
A-1211 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR NASSEN ABSCHEIDUNG SAURER GASE

(57) Bei einem Verfahren und der zugehörigen Einrichtung werden zur nassen Abscheidung saurer Gase aus Rauchgasen mittels absorptionsmittelhaltiger Suspensionen die Rauchgase in einer ersten Stufe im Gegenstrom zu den Suspensionströpfchen und in einer zweiten Stufe im Gleichstrom zu den Suspensionströpfchen in einen Wäscher (2) mit verengten Kehlen (8) geführt und beschleunigt, wobei die Suspension bereits vor oder am Anfang der Beschleunigungsstrecke in Tröpfchen zerlegt wird. Der Rückfluß der Suspension in die Beschleunigungsstrecke wird durch die Form der Kehlen (8) verhindert. Rauchgas und Suspensionströpfchen reagieren und die Tröpfchen werden im anschließenden ersten Tropfenabscheider (3) um 180° in Richtung der Schwerkraft umgelenkt.



B
AT 403 771

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur nassen Abscheidung saurer Gase, insbesondere SO_2 , HCl und H_2S , aus Rauchgasen mittels alkalischer oder erdalkalischer Absorbentien, Kalkstein und/oder Dolomit, bei dem die Rauchgase mit einer in Tröpfchen zerlegten Suspension und/oder Lösung in mehreren Stufen gewaschen werden, wobei die Waschung in einer Stufe in Gegenrichtung zur Gasströmung und in einer anderen Stufe im Gleichstrom zur Gasströmung durch Einsprühen von Waschflüssigkeit aus Düsen erfolgt und die Rauchgase anschließend in einen Tropfenabscheider geführt werden und eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die DE 43 42 162 C1 zeigt einen Waschturm für Rauchgasentschwefelungsanlagen und ein Verfahren zur Rauchgaswasche mit einer Waschstufe, wobei die Waschflüssigkeit durch Sprühdüsen eingebracht wird, die nach oben sprühend angeordnet sind und die Flüssigkeitströpfchen der Waschflüssigkeit vor Erreichen des Tropfenabscheiders ihre Bewegungsrichtung umkehren. Hier werden lediglich eine Sprühvorrichtung und ein Tropfenabscheider zur Rauchgaswäsche vorgeschlagen, was eine geringere Abscheidungsleistung als bei einem mehrstufigen Waschverfahren bedingt.

Die DE 32 23 166 A1 offenbart ein Dreistufenverfahren und eine Anlage zum Reinigen von feste und gasförmige Verunreinigungen enthaltenden Gasen, wobei die Gase vor der Wäsche in einer ersten Stufe angefeuchtet werden, indem Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Gas eingesprüht wird und wobei in der zweiten Stufe die Waschflüssigkeit aus Düsen in Gasströmungsrichtung versprüht wird und in einer dritten Stufe in einem waagrechten Verbindungskanal über Düsen Waschflüssigkeit im Kreuzstrom eingesprüht wird. Dieses Verfahren ist für kleine Anlagen ausgelegt und bietet keine Lösung für die Reinigung von großen Rauchgasmengen.

Es ist aus der AT-PS 333 588 bekannt, aus SO_2 -haltigen Rauchgasen mittels einer Erdalkaliaufschämmung das SO_2 in zwei Stufen auszuwaschen und wieder verwendbares Bisulfit zu bilden, wobei durch die mehrfache Rauchgasumlenkung ein hoher Druckverlust eintritt. Waschflüssigkeitsseitig ist ferner der Energieaufwand für das Umpumpen der Waschflüssigkeit mit dem Absorptionsmittel sowie für die Versprühung der Waschflüssigkeit in den einzelnen Naßwäschem beträchtlich. Dies gilt besonders dann, wenn ein zu deponierendes Produkt hergestellt wird.

Die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gestellt, diesem Nachteil zu begegnen und mit billigsten Absorptionsmittel, wie Kalkstein und/oder Dolomit eine kostengünstige Abscheidung für saure Rauchgasbestandteile, insbesondere nach Kraftwerksdampferzeugern, zu erreichen, wobei das verbrauchte Absorptionsmittel gegebenenfalls problemlos deponiert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung der Rauchgase gesehen diese in der ersten Stufe im Gegenstrom zu den Flüssigkeitströpfchen in einen Sprühturm und in der zweiten Stufe im Gleichstrom zu den Flüssigkeitströpfchen in einen Wäscher mit einer oder mehreren verengten Kehlen und Verhinderung des Flüssigkeitsrücklaufs in die Beschleunigungsstrecke entgegen der Richtung der Schwerkraft geführt werden, wobei die Waschflüssigkeit bereits vor der Beschleunigungsstrecke oder am Anfang derselben in Tröpfchen zerlegt wird und die Tröpfchen in der zweiten Stufe nach einer Reaktionszone mit einem vorzugsweisen Waschflüssigkeits-Rauchgasverhältnis $< 5\text{l}/\text{m}^3$ in annähernd parallelen und konzentrischen Kanälen um 180° in Richtung der Schwerkraft in einem ersten Tropfenabscheider umgelenkt und anschließend einem weiteren Tropfenabscheider zugeführt werden. Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2-8 angegeben.

Die erfindungsgemäße Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß nach einem Waschturm 1 ein Naßwäscher 2 mit anschließendem zweistufigem Tropfenabscheider 3, 4 vorgesehen, insbesondere auf den Waschturm 1 aufgesetzt, ist, wobei als Waschflüssigkeit eine karbonathaltige Suspension für die Absorption der sauren Gasbestandteile verwendet wird, und daß neben dem Waschturm 1 ein als Oxidationstank ausgebildeter Suspensionsbehälter 5 angeordnet ist, dessen Flüssigkeitsspiegel 11 etwa in Höhe der Sprühdüsen 23 des Naßwäschers 2 vorgesehen ist und der Naßwäscher 2 Kehlen 8 mit einer Einschnürung der Gasströmung zwischen 0-50%, vorzugsweise 20%, aufweist, wobei die Kehlen 8 als taschenförmige Auffangrinnen mit einer Abrißkante 9 ausgebildet sind. Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Einrichtung sind in den Unteransprüchen 10 und 11 angegeben.

Die Erfindung ist in den angeschlossenen Figuren 1 und 2 beispielsweise und schematisch dargestellt. Figur 1 zeigt ein Schaltbild und Figur 2 vereinfacht die konstruktive Ausbildung des Naßwäschers und des ersten Tropfenabscheiders im Detail.

Auf einem Waschturm 1 ist ein Naßwäscher 2 aufgesetzt, dem sich ein Tröpfchenabscheider in Form von zwei Stufen 3 und 4 anschließt. Dieses Konstruktionsteil wird von einem Rauchgasstrom 17, 17', 17'' von unten nach oben durchströmt, wobei die sauren Rauchgasbestandteile, wie zB SO_2 , HCl , und H_2S aus diesem entfernt werden. Dies erfolgt dadurch, indem in einem Suspensionsbehälter 5 Kalkstein oder eine kalksteinhähige Substanz, wie zB Dolomit, in Staubform aufgeschämmmt wird und die erzeugte Suspension über die Leitung 18 in den Sprühdüsen 23 des Naßwäschers 2 zerstäubt wird, wobei zur Oxidation des bei

der Absorption entstehenden Sulfits zum Sulfat im Suspensionsbehälter 5 eine Oxidationsstufe 6' vorgesehen ist, in der ein sauerstoffhältiges Gas eingeblasen wird. Vom Suspensionsbehälter 5 führt ferner eine Leitung 18' in den Sumpf 13 des Waschturmes 1, sodaß auch dieser mit einer Karbonatsuspension versorgt wird, die über die Zirkulationsleitung 19 im Waschturm in der Sprühbene 12 eingesprührt wird, wobei der 5 Rauchgasstrom 17 im Gegenstrom zu den fallenden Tröpfchen gewaschen und für einen einstufigen Waschturm eine gute Abscheideleistung mit etwa 50% erreicht wird. In diesem Sinne kann die Waschflüssigkeit im Waschturm 1 gegenüber dem Naßwäscher 2 einen geringeren Restkarbonatgehalt aufweisen. Durch die zweite Stufe 2 kann der Abscheidegrad auf über 99% angehoben werden. Der Naßwäscher 2 weist verengte Kehlen 8 auf, wobei das obere Ende der Kehle 8 durch eine Abrißkante 9, die den 10 Kehlenquerschnitt weiter verengt, gebildet wird. Die Kehle 8, die auch als Beschleunigungszone bezeichnet wird, weist eine geringe Einschnürung zwischen 0% und 50%, vorzugsweise 20% des Strömungsquerschnittes auf, sodaß eine Strömungsgeschwindigkeit von kleiner als 23 m/s erreicht wird, die in der Reaktionszone auf kleiner als 18 m/s reduziert wird. Das Verhältnis von Rauchgasgeschwindigkeit in der Beschleunigungszone zu Rauchgasgeschwindigkeit in der Reaktionszone soll etwa 0,7 betragen. Diese 15 Geschwindigkeiten genügen für eine gute Abscheidung und bedingen einen geringen Strömungsverlust, sodaß das Saugzugebläse wirtschaftlich ausgelegt werden kann. Die Einschnürung des Strömungskanals bewirkt eine verbesserte Tropfenerstäubung der Waschflüssigkeit und lenkt gleichzeitig die Tröpfchen in eine annähernd vertikale Flugbahn, sodaß der Wandwasseranteil in der angeschlossenen Reaktionszone niedrig gehalten wird. Die Strecke nach der Kehle 8 bis zum Eintritt in den ersten Tröpfchenabscheider 3 20 dient als Reaktionszone in der die sauren Gasbestandteile an das Absorptionsmittel gebunden werden und sich aus dem Karbonat Sulfite, Sulfate bzw. Chloride bilden. Das vom Absorptionsmittel abgegebene CO_2 wird mit dem Rauchgasstrom abgeführt.

Der anschließende erste Tropfenabscheider 3 besteht aus mehreren annähernd parallelen und konzentrischen Kanälen, in welchen das Rauchgas aus der Aufwärtsströmung um 180° in Richtung der Schwerkraft umgelenkt wird, wobei die abgeschiedenen Tröpfchen in Taschen 24 an den Enden der Leitbleche 10, 10' gesammelt und einer Rückführung (die nicht dargestellt ist) zugeführt werden. Hierbei ist für die Tröpfchenabscheidung wesentlich, daß das Verhältnis des Abstandes der Leitbleche 10 10' im Umlenkkrümmer zum Radius der Krümmung des Strömungskanals kleiner als 0,5, insbesondere 0,3 ist.

Der Wasserverlust im gesamten Naßwäscher bleibt auf die Verdampfungsverluste und Ausschleusverluste des CaCl_2 beschränkt, wodurch der Wasserverbrauch gering ist. Diese Verdampfungsverluste werden durch beidseitige Besprühung und Waschung des zweiten Tröpfchenabscheiders 4 ersetzt. Die Waschung läßt keine Verkrustungen entstehen. Das abtropfende Wasser gelangt mit den abgeschiedenen Tröpfchen in die hier nicht dargestellte Rückführung und damit wieder in den Suspensionsbehälter 5.

Im Sumpf 13 des Waschturmes 1 bildet sich ein Schlamm, der im wesentlichen bei Verwendung von 35 Kalkstein als Absorptionsmittel Gips darstellt, der über eine Austragvorrichtung 14 auf eine Entwässerungseinrichtung 15 aufgebracht wird, wobei der Großteil des abgeschiedenen CaCl_2 -haltigen Wassers über Leitung 20 in den Sumpf 13 rückgeführt wird. Der Sumpf 13 wird durch eine Oxidationsstufe 6 mit sauerstoffhaltigem Gas versorgt.

Der Gips selbst kann entsprechend seiner Reinheit in der Baustoffindustrie weiterverwendet werden, 40 bzw. kann ohne Schwierigkeiten deponiert werden. Wird hingegen statt Kalkstein Magnesiumkarbonathaltiger Kalkstein, wie zB Dolomit, verwendet, so entsteht neben Gips Magnesiumsulfat als wertvolles Beiprodukt, welches durch Kalkmilchzugabe 16 in einer nachgeschalteten Umfällung 22 in Gips umgewandelt und ausgeschieden werden kann, wobei das entstehende gelöste Magnesiumhydroxyd mit dem Kreislauf Wasser zusammen mit eventuell zugegebenen Schwermetallkatalysatoren in den Wäscher rückgeführt, 45 bzw. zum Verkauf ausgeschleust wird. Ein Teil der abgeschiedenen Flüssigkeit verläßt die Umfällung 22 als CaCl_2 -belastetes Abwasser. Im Rahmen der Erfindung kann auch Ammonsulfat in den Naßwäscher eingebracht werden, wodurch sich die Abscheidung im Naßwäscher verbessert, das hierbei entstehende Ammonium wird nach Kalkmilchzugabe in der Umfällung 22 und anschließender Strippung aus der abfließenden Waschflüssigkeit entfernt und schließlich dem Naßwäscher wieder zugeführt.

50 In Figur 2 ist im Detail der Naßwäscher 2 mit dem ersten Tropfenabscheider 3 dargestellt. Die Gasströmung 17 wird durch die Einschnürung der Kehlen 8 so beschleunigt, daß die aus den Sprühdüsen 23 entströmende Flüssigkeit die anschließende Wandung 25 möglichst wenig berührt und die Wandwasserbildung gering bleibt. Die Rauchgasgeschwindigkeit in der Kehle 8 liegt unter 23 m/s. Diese Auslegung ermöglicht den Entfall der Wandung 25 ohne daß bei mehreren parallel geschalteten Sprühdüsen 23 eine 55 Verschmelzung der Tröpfchen benachbarter Sprühdüsen in größerem Umfang stattfindet und die Reaktionszone mit besten Voraussetzungen beaufschlagt wird.

Die Sprühdüsen 23 müssen so angebracht werden, daß die Waschflüssigkeit bereits vor der Kehle 8 oder an deren Beginn au trifft und somit die Waschflüssigkeit bereits vor oder am Beginn der Beschleuni-

gungsstrecke in Tröpfchen zerlegt wird. Der Düsenvordruck sollte hierfür zwischen 0,5 und 1,5 bar liegen und der Düsenstrahl sollte einen Sprühwinkel kleiner als 90° besitzen.

5 Im Teillastbereich, wenn die Rauchgasgeschwindigkeit in der Reaktionsstrecke kleiner als 10 m/s ist, tritt verstärkt Wandwasserbildung auf und der Wandwasserfilm läuft nach unten ab. Um einen Rücklauf in die Beschleunigungsstrecke zu verhindern, sind die Kehlen 8 als taschenförmige Auffangrinnen ausgeführt, aus denen die angesammelte Flüssigkeit abgeführt wird.

10 Die Abrißkanten 9 an den Kehlen 8 sollen den in der Beschleunigungszone gebildeten Wandwasserfilm in Tropfen dispergieren. Es wird hiermit die Bildung großer Tropfen verhindert und es läuft keine Flüssigkeit aus der Kehle 8 nach unten. Es muß somit unter dem Naßwäscher 2 keine Fangtasse für Tropfen angeordnet werden.

15 Damit der Wandfilm im Tropfenabscheider 3, vor allem bei Teillastbetrieb, nicht zu stark wird, weist die erste Stufe des Tropfenabscheiders 3 Leitbleche 10, 10' auf, wobei das Verhältnis des Abstandes der Leitbleche 10, 10' des Kanals im Umlenkkrümmer zum Radius der Krümmung des Strömungskanals kleiner als 0,5 ist und das äußere Leitblech 10' in der Mitte als V-förmige Rinne mit einem Öffnungswinkel > 90° ausgebildet ist, sodaß die Leitbleche 10, 10' im Bereich der Reaktionszone in jedem Punkt mit der Horizontalen einen Winkel α von nicht größer als 45° einschließen.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur nassen Abscheidung saurer Gase, insbesondere SO₂, HCl und H₂S, aus Rauchgasen mittels alkalischer oder erdalkalischer Absorbentien, Kalkstein und/oder Dolomit, bei dem die Rauchgasen mit einer in Tröpfchen Zerlegten Suspension und/oder Lösung in mehreren Stufen gewaschen werden, wobei die Waschung in einer Stufe in Gegenrichtung zur Gasströmung und in einer anderen Stufe im Gleichstrom zur Gasströmung durch Einsprühen von Waschflüssigkeit aus Düsen erfolgt und die Rauchgase anschließend in einen Tropfenabscheider geführt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Strömungsrichtung der Rauchgase gesehen diese in der ersten Stufe im Gegenstrom zu den Flüssigkeitströpfchen in einen Sprühturm und in der zweiten Stufe im Gleichstrom zu den Flüssigkeitströpfchen in einen Wäscher mit einer oder mehreren verengten Kehlen und Verhinderung des Flüssigkeitsrücklaufs in die Beschleunigungsstrecke entgegen der Richtung der Schwerkraft geführt werden, wobei die Waschflüssigkeit bereits vor der Beschleunigungsstrecke oder am Anfang derselben in Tröpfchen zerlegt wird und die Tröpfchen in der zweiten Stufe nach einer Reaktionszone mit einem vorzugsweise Waschflüssigkeits-Rauchgasverhältnis < 5l/m³ in annähernd parallelen und konzentrischen Kanälen um 180° in Richtung der Schwerkraft in einem ersten Tropfenabscheider umgelenkt und anschließend einem weiteren Tropfenabscheider zugeführt werden.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauchgasgeschwindigkeit in der Kehle <23 m/s und/oder in der Reaktionszone <18 m/s gehalten wird, wobei das Verhältnis von Rauchgasgeschwindigkeit in der Reaktionszone zur Rauchgasgeschwindigkeit in der Beschleunigungszone etwa 0,7 beträgt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tröpfchen im Naßwäscher durch die Strömungsgeschwindigkeit in der Kehle und in der anschließenden nicht verengten Reaktionszone entgegen der Richtung der Schwerkraft in eine vertikale Flugbahn umgelenkt und von der begrenzenden Wand möglichst abgelenkt werden, sodaß der Wandwasseranteil in der Reaktionszone vermindert wird.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauchgasgeschwindigkeit in dem Strömungskanal der ersten Tropfenabscheidezone während der Umlenkung der Strömung zur Verminde-
50 rung örtlicher Turbulenzen und Rückströmungen beschleunigt wird und daß als Waschflüssigkeit im Naßwäscher eine kalkstein- oder dolomitstaubhaltige Suspension mit einem hohen Restkarbonatwert verwendet wird, deren Dichte vorzugsweise auf einen Wert > 50g/l gehalten wird, wobei der Restkarbonatgehalt im Naßwäscher größer als im Waschturm ist und wobei zumindest ein Teil des bei der Absorption von SO₂ entstehenden Sulfits der aus dem Waschturm bzw. Naßwäscher gebrauchten Suspension zu Sulfat oxidiert wird.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Oxidation des Sulfits im Sumpf des Waschturmes und/oder Oxidationstanks Luft und/oder Rauchgas eingesetzt wird und das Flüssigkeitsniveau des Oxidationstanks auf der Höhe der Sprühdüsen des Naßwäschers zur Erreichung einer

geringen Pumpleistung vorgesehen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der ablaufenden gebrauchten Waschflüssigkeit Magnesiumhydroxid und/oder eventuell zugegebene Schwermetallkatalysatoren durch Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abgetrennt und in den Oxidationssumpf rückgeführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in den Naßwäscher eingebracht wird und das Ammonium nach Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und durch Stripping aus der abströmenden Waschflüssigkeit oder der Suspension entfernt und wieder dem Naßwäscher zugeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingedüste Waschflüssigkeit vor oder am Anfang der Beschleunigungsstrecke aufgegeben wird, indem der Düsenstrahl vor oder am Anfang der Beschleunigungsstrecke auftrifft, wobei der Düsenvordruck zwischen 0,5 und 1,5 bar liegt und der Düsenstrahl einen Sprühwinkel $< 90^\circ$ besitzt und die Wandflüssigkeit in der Beschleunigungsstrecke am Ende der Kehle dispergiert wird.
9. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach einem Waschturm (1) ein Naßwäscher (2) mit anschließendem zweistrufigem Tropfenabscheider (3, 4) vorgesehen, insbesondere auf den Waschturm (1) aufgesetzt, ist, wobei als Waschflüssigkeit eine karbonathaltige Suspension für die Absorption der sauren Gasbestandteile verwendet wird, und daß neben dem Waschturm (1) ein als Oxidationstank ausgebildeter Suspensionsbehälter (5) angeordnet ist, dessen Flüssigkeitsspiegel (11) etwa in Höhe der Sprühdüsen (23) des Naßwäschers (2) vorgesehen ist und der Naßwäscher (2) Kehlen (8) mit einer Einschnürung der Gasströmung zwischen 0-50%, vorzugsweise 20%, aufweist, wobei die Kehlen (8) als taschenförmige Auffangrinnen mit einer Abrißkante (9) ausgebildet sind.
10. Einrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Stufe des Tropfenabscheiders (3) Leitbleche (10, 10') aufweist, wobei das Verhältnis des Abstandes der Leitbleche (10, 10') des Kanals im Umlenkkrümmer zum Radius der Krümmung des Strömungskanals kleiner als 0,5 ist und das äußere Leitblech (10') in der Mitte als V-förmige Rinne mit einem Öffnungswinkel $> 90^\circ$ ausgebildet ist, sodaß die Leitbleche (10, 10') im Bereich der Reaktionszone in jedem Punkt mit der Horizontalen einen Winkel α von nicht größer als 45° einschließen.
11. Einrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Sumpf (13) des Waschturms (1) eine Austrageeinrichtung (14) für den anfallenden Schlamm vorgesehen ist, der eine Entwässerungseinrichtung (15), wie Bandfilter, nachgeschaltet ist und daß bei der Verwendung von MgCO_3 -haltigem CaCO_3 zur Absorption eine Kalkzugabeeinrichtung (16) zur Umwandlung des vorhandenen MgSO_4 in CaSO_4 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vorgesehen ist.

40

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

45

50

55

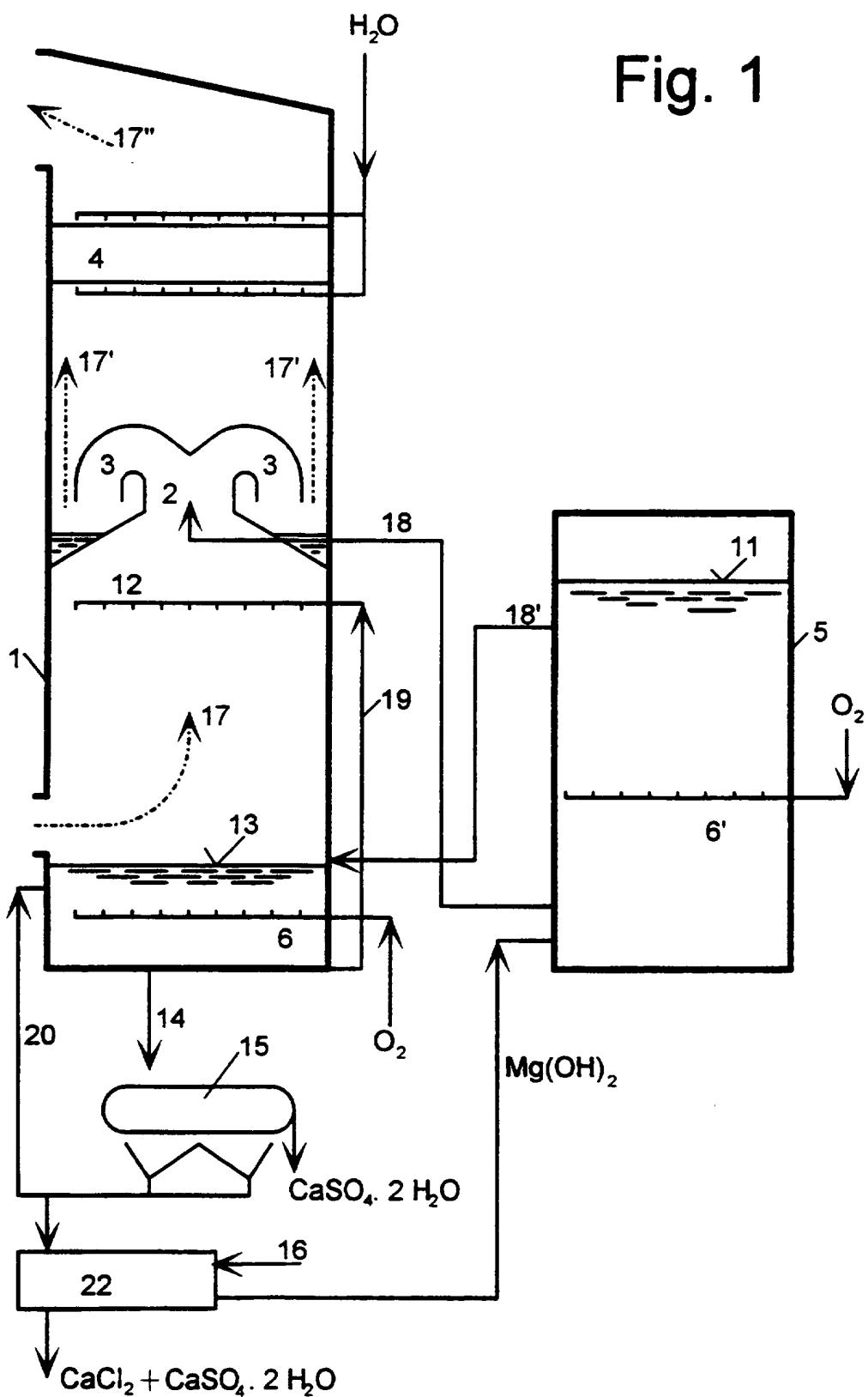


Fig. 1

Fig. 2

