

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 972/96

(22) Anmeldetag: 5. 6.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1997

(45) Ausgabetag: 27. 4.1998

(51) Int.Cl.⁶ : **B01D 53/12**
B01D 53/83, 53/34, 53/74, 53/81,
//B01D 157:10

(56) Entgegenhaltungen:

DE 3610942A1 DE 3808586A1 DE 3526857A1 DE 3429332A1
DE 4104180C1

(73) Patentinhaber:

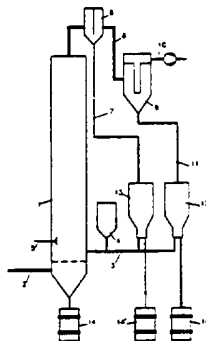
AUSTRIAN ENERGY & ENVIRONMENT SGP/WAAGNER-BIRD
GMBH
A-1211 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

AICHERNIG CHRISTIAN DIPL.ING.
WIEN (AT).
MELCHER SIEGFRIED
WIEN (AT).
RATH ANDREAS
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR SORPTION VON SCHADSTOFFEN, VORZUGSWEISE AUS ABGASEN EINER BIOMASSEVERGASUNG

(57) In einem Sorptionsreaktor (1) werden Abgase thermischer Prozesse, wie auch die Biomassevergasung einen darstellt, mit einem Additiv versetzt und die entstandenen Reaktionsprodukte gemeinsam mit Flugstaub zuerst in einem Vorabscheider (6), danach in einem Feinabscheider (9) abgeschieden, wobei die Menge und Art der Rezirkulation von Additiv und Reaktionsprodukten geregelt werden kann.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sorption von Schadstoffen mittels Additiv und Abscheidung des beladenen Additivs gemeinsam mit dem Staub aus Abgasen thermischer Prozesse, vorzugsweise aus Abgasen nach Vergasung von Biomasse und/oder heterogenen Brennstoffen, wobei das Additiv zur intensiven Durchmischung mit den Abgasen in einen Reaktor geführt wird, unter anschließender Abscheidung des im Abgasstrom mitgerissenen Additivs, des Staubs und des Reaktionsprodukts und Rezirkulation des abgeschiedenen Additivs und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Gemäß der AT 400 004 B ist eine Anlage zur Abgasreinigung bekannt, bei der sowohl hochbeladenes, abreagiertes Additiv als auch unreagiertes Additiv rezirkuliert wird. Um die Abscheideleistung konstant zu halten, muß ständig frisches Additiv zugegeben werden, was die Additivmenge in der Anlage erhöht. Das angesammelte Additiv wird aus der Anlage ausgebracht, wobei unverbrauchtes Additiv verlorengeht.

Aus der DE 36 10 942 C2 ist ein Verfahren zur Beseitigung von Schadstoffen aus Rauchgasen durch Zugabe eines SO_x , HF, HCl und NO_x bindenden, feinkörnigen bzw flüssigen Additivs zu dem Rauchgas abströmseitig eines Dampfkessels offenbart. Um das Additiv durch Prallzerkleinerung zu reaktivieren, ist erfindungsgemäß in einem Reaktor entweder eine zentrale antreibbare Welle mit Armen und Leitschaufeln oder es sind 180° -Umlenkungen des Strömungskanal vorgesehen. Weiters ist vorgesehen, die aus dem Reaktor ausgetragene und wieder in diesen zurückzuführende Additivfraktion vor der Rückführung durch Mühlen zu zerkleinern. Die Verwendung von mechanischen Vorrichtungen zur Zerkleinerung und Reaktivierung der Additivpartikel hat jedoch den Nachteil, daß die Vorrichtungen, vor allem die im Reaktor angebrachte Welle, durch die Beanspruchung abgenützt werden und die Installation von Mühlen mit angeschlossener Aufgabevorrichtung des Additivs in das Rauchgas das Bauvolumen der Anlage vergrößern. Die relativ große Anzahl an Vorrichtungen bedingt eine größere Fehlerhäufigkeit, wodurch die Verfügbarkeit der Gesamtanlage durch häufigere bzw längere Wartungs- und Instandsetzungsarbeiten sinkt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Abgasreinigungsverfahren zu entwickeln, bei dem der noch reaktionsfähige Additivanteil rezirkuliert und der verbrauchte, nicht mehr reaktionsfähige Additivanteil aus dem Verfahren ausgegliedert wird, sodaß die Ausnützung des Additivs erhöht wird.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Durchmischung von Additiv und Abgas in einer fluidisierenden Wirbelschicht in einem Sorptionsreaktor erfolgt, die Abscheidung von Additiv und Staub in zwei unterschiedlichen, räumlich getrennten Abscheidern außerhalb des Sorptionsreaktors erfolgt, wobei im ersten die Vorabscheidung und im zweiten die Feinabscheidung in getrennte Fraktionen durchgeführt wird und mindestens ein Teil mindestens einer Fraktion dem zu reinigenden Abgas wieder vor der Vorabscheidung beigegeben wird.

Die Erfindung besitzt den Vorteil, daß durch die Regelung der Absorptionsleistung über die Zufuhr von Frischadditiv und Rezirkulation aus der Grob- und/oder Feinfraktion der Additivverbrauch durch bessere Ausnützung des Additivs verringert werden kann und somit auch die Menge der zu entsorgenden Reaktionsprodukte sinkt, wodurch sowohl der Wirtschaftlichkeit als auch der Verringerung des Deponievolumens Rechnung getragen wird.

Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 9, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist in den Ansprüchen 10 und 11 angegeben.

Die Abgase von thermischen Prozessen enthalten je nach Brennstoffzusammensetzung unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen. Besonders nach der Vergasung von Biomasse, also beispielsweise Holzabfälle aus der Holzverarbeitenden Industrie, aber auch Altholz, ist es wichtig, eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Reinigung der Abgase durchzuführen.

Eine mehrstufige Behandlung der Abgase mit Hauptentstaubung, mehrstufiger Naßwäsche, Feinreinigung und Entstickung ist bei diesen Schadstoffkonzentrationen zu aufwendig und vor allem für kleinere Anlagen (wenige Tonnen Brennstoff pro Stunde) zu teuer. Als vernünftige Lösung erscheint ein Trockenverfahren, das durch Rezirkulation des Additivs geringere Reststoffmengen produziert. Prinzipiell wird durch Zugabe von staubförmigen, trockenen Additiven eine Chemisorption ermöglicht, die saure, gasförmige Stoffe zu Salzen umwandelt. Die Reaktionsprodukte werden danach gemeinsam mit unreagiertem Additiv und Flugasche in einer Entstaubungseinrichtung abgeschieden.

Die Erfindung wird anhand einer beispielhaften Anlage zur Durchführung des Verfahrens erklärt. Die Anlage ist in der angeschlossenen Figur schematisch dargestellt.

In einem Sorptionsreaktor (1) wird das Abgas eines thermischen Prozesses mit Additiv in Kontakt gebracht. Die Additivzuführung erfolgt über eine Fördereinrichtung (3), mit welcher sowohl das Frischadditiv (4), als auch das zu rezirkulierende Additiv aus den Grob- und Feinstoffsilos (12, 13) gefördert wird. Die Zugabe erfolgt im unteren Bereich des Sorptionsreaktors (1), der mit einem Düsenboden ausgestattet sein kann. Das Additiv soll trocken und pulverförmig sein und eine hohe spezifische Oberfläche besitzen. Als Additiv werden Stoffe mit hohem Gehalt an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, -oxiden, oder -karbonaten, wie Kalziumhydroxid und Kalkmehl (Kalziumkarbonat), verwendet.

Um auch die Abscheidung von gasförmigem Quecksilber und gasförmigen organischen Verbindungen, wie Dioxinen, Furanen, usw. sicherzustellen, kann dem Additiv ein oberflächenaktiver Stoff beigemischt werden. Beispielhaft seien staubförmiger Kohlenstoff, wie Aktivkohle oder Herdofenkoks erwähnt, aber auch adsorptiv wirkende Zeolithe, die in ihrem Kristallgitter Moleküle bestimmter Größe einlagern können, kommen in Frage. Die Beimischung von katalytischen Stoffen ist ebenfalls möglich, wobei NO_x, Organika und andere Schadstoffe in weniger schädliche oder unschädliche Verbindungen umgewandelt werden.

Die Temperatur im Sorptionsreaktor (1) und den nachgeschalteten, abgasführenden Anlagenteilen ist einerseits möglichst tief zu wählen, um das Gleichgewicht der chemischen Reaktionen auf Seite der Salzbildung zu verschieben, andererseits muß sie über dem Wasser- und Säuretaupunkt des Abgases liegen, um Ablagerungen an kalten Stellen des Systems und damit verbundenen Korrosionsschäden durch die sauren Bestandteile zu vermeiden. Je nach Anlagenkonfiguration und vorgeschalteten Wärmetauschern beziehungsweise Kühleinrichtungen kann es erforderlich sein, die Temperatur im Sorptionsreaktor (1) durch Eindüsen einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, zu regeln. Die Flüssigkeitseindüsung (5) ist im unteren Bereich des Sorptionsreaktors (1), wo das Abgas die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten erreicht, angeordnet.

Die Schadstoffe reagieren im Sorptionsreaktor (1), der als fluidisierende Wirbelschichtanlage ausgeführt ist, mit dem aufschwebenden Additiv. Das Abgas wird über eine Leitung (2) in den Sorptionsreaktor (1) eingebracht, wobei die Abgasgeschwindigkeit so gewählt wird, daß sich die Additivpartikel längere Zeit im Sorptionsreaktor (1) bewegen und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen Schadstoff und Additiv entscheidend erhöht wird. Letztendlich werden die Additivpartikel und der im Abgas enthaltene Staub über das obere Ende des Sorptionsreaktors (1) ausgetragen und gelangen in den Vorabscheider (6).

Im Vorabscheider (6) werden die Additiv- und Staubpartikel mit größerem Korndurchmesser abgeschieden. Der Vorabscheider (6) ist als Trockenabscheider, wie z. B. Zyklon, Prallabscheider oder Schichtzellenfilter, ausgebildet. Das abgeschiedene Gemisch aus unreaktiertem Additiv, Reaktionsprodukten (abreagiertem Additiv) und Staub, das in der Folge als Grobfraction bezeichnet wird, verläßt über eine Leitung (7) den Vorabscheider (6), gelangt in den Grobstoffsilo (13) und wird wahlweise vollständig oder großteils rezirkuliert, wobei zur Steigerung der Aktivität die Korngröße vermindert bzw. eine Wasserdampfbehandlung gemäß dem Stand der Technik vorgesehen wird. Der nicht rezirkulierte Anteil wird in einen Behälter (14') abgefüllt. Die im Abgas (8) nach Austritt aus dem Vorabscheider (6) verbliebenen Partikel gelangen nun in den Feinabscheider (9).

Dieser Feinabscheider (9) hat die Aufgabe, den Abgasstrom von den Partikeln soweit zu befreien, daß die Restgehalte im Reingas (10) unter den gesetzlich verankerten Grenzwerten für Staubemissionen liegen. Da es sich dabei zumeist um Staubkonzentrationen von < 10 mg/m³ handelt, wird ein Textilfilter, wie ein Schlauch- oder Taschenfilter, anderen Systemen, wie z. B. Elektrofiltern, ökonomisch überlegen sein. Die Partikel lagern sich hier an dem Filtermedium an und bauen die Filterhilfsschicht auf. Die Durchströmung der Filterhilfsschicht mit Abgas hat zur Folge, daß nach dem bewährten Prinzip des Flugstromverfahrens auch gasförmige Schadstoffe, die bis zum Eintritt in den Feinabscheider (9) noch nicht mit dem Additiv reagierten, jetzt eine Reaktion eingehen werden. Die abgeschiedene Feinfraction wird über kontinuierlich laufende Austragsorgane aus dem Feinabscheider (9) über eine Leitung (11) dem Feinstoffsilo (12) zugeführt. Vom Feinstoffsilo (12) wird ein Teil der Feinfraction in den Sorptionsreaktor (1) rezirkuliert, der verbleibende Teil in einen Behälter (14'') abgefüllt und entsorgt.

Der Anteil der aus dem Grobstoffsilo (13) und/oder dem Feinstoffsilo (12) zur Rezirkulation gelangenden Fein- und/oder Grobfraction wird in Abhängigkeit von verfahrenstechnischen Parametern, wie dem Schadstoffgehalt im Abgas, geregelt.

Im Falle eines erhöhten Schadstoffgehalts im Abgas muß die Sorptionsleistung erhöht werden. Dies geschieht durch Zugabe von Frischadditiv (4) und/oder durch vermehrte Rezirkulation von wenig verbrauchtem Additiv. Es sind im allgemeinen die Additivpartikel in der Grobfraction weniger durch die Absorptionsreaktion verbraucht, da deren Verhältnis von nutzbarer Oberfläche zu Volumen kleiner ist als bei den vergleichsweise kleineren Additivpartikeln im Feinstoffsilo. Die Additivpartikel in der Feinfraction werden überdies durch die im Feinabscheider fortgesetzte Absorptionsreaktion mit den noch im Abgas vorhandenen Schadstoffen verbraucht. Der Gehalt an unverbrauchtem Additiv ist somit in der Grobfraction größer als in der Feinfraction, weshalb bei hoher Schadstoffkonzentration vorwiegend die Grobfraction zur Rezirkulation verwendet wird. Bei geringer Schadstoffkonzentration im Abgas steigt auch in der Feinfraction der Anteil an unverbrauchtem Additiv und es kann vermehrt aus dieser Fraction rezirkuliert werden.

Durch den Abrieb der Additivpartikel vor allem im Sorptionsreaktor (1) wird deren verbrauchte Schicht abgetragen und deren Oberfläche kann wieder mit Schadstoffen reagieren. Die oftmalige Rezirkulation der Additivpartikel verkleinert deren Korngröße bis sie schließlich im Feinabscheider (9) abgeschieden und je nach verbliebener Reaktionsfähigkeit weiter rezirkuliert oder ausgeschleust werden.

Die Ausschleusung von abgeschiedenen Partikeln erfolgt vorzugsweise aus dem Feinstoffsilo (12). Es sind unter dem Sorptionsreaktor (1), dem Feinstoffsilo (12) und dem Grobstoffsilo (13) Leitungen und Behälter (14, 14', 14'') für auszuschleusende Stoffe vorgesehen.

5 Beispiel :

Das Abgas einer Verbrennungsanlage für Biomasse und Reststoffe enthielt neben Flugasche in einer Konzentration von 2740 mg/m^3 i.N. unter anderem auch noch folgende Schadstoffe :

HCl 800 mg/m^3 i.N.

10 SO_2 400 mg/m^3 i.N.

4500 m^3 i.N. Abgas mit einer Temperatur von etwa 170°C wurden durch den senkrechten, zylindrischen Behälter eines Sorptionsreaktors (1) geleitet. In diesem Reaktor wurde die Gasgeschwindigkeit zwischen 3 und $6,5 \text{ m/s}$ (Leerrohrgeschwindigkeit) variiert. Durch Zugabe eines Gemisches aus frischem und rezirkuliertem Additiv über die als Leitung ausgebildete Fördereinrichtung (3) konnte eine mittlere Feststoffkonzentration von 265 g/m^3 im Abgasstrom erreicht werden.

15 Als Additiv wurde trockenes Kalziumhydroxid mit einer mittleren Feinheit von ca. $7 \mu\text{m}$ verwendet. Zur Konditionierung des Abgases wurde Nutzwasser in einer durchschnittlichen Menge von 79 l/h im Eintrittsbereich des Reaktors mittels einer als Zweistoffdüse ausgebildeten Flüssigkeitseindüsung (5) eingebracht. Damit war die Reaktionstemperatur auf 140°C reduziert worden, um die Reaktionen zwischen Schadstoff

20 und Additiv zu begünstigen. Zur Abscheidung der größeren Kornfraktion wurde das Abgas anschließend durch einen als Schichtzellenfilter ausgebildeten Vorabscheider (6) geleitet, in welchem 56 % der Partikel, also 668 kg/h , abgeschieden werden konnten. Die abgeschiedenen Stoffe wurden direkt, ohne Ausschleusung dem Abgas erneut vor dem Vorabscheider (6) zugeführt. Im Feinabscheider (9), einem puls-jet abreinigbaren, einkammrigen Schlauchfilter mit 115 m^2 Filterfläche, wurden die Partikel so abgeschieden, daß der Restgehalt an Staub im

25 Reingas (10) nach Feinabscheider (9) unter der Nachweisgrenze von $0,5 \text{ mg/m}^3$ i.N. lag. Im Feinabscheider (9) fielen 525 kg/h trockenen Stoffes an, welcher zum Feinstoffsilo (12) gefördert wurde. Aus diesem konnte einerseits die Rezirkulation über die als Leitung ausgebildete Fördereinrichtung (3) kontinuierlich gespeist werden, andererseits die Ausschleusung zur Faßabfüllung (14'') erfolgen.

30 Die in den beiden Fraktionen abgeschiedenen Stoffe haben sich in der Korngrößenverteilung unterschieden, nicht wesentlich jedoch in der Zusammensetzung: Sie bestanden vorwiegend aus Kalziumchlorid, Kalziumsulfat, Kalziumsulfid, nicht umgesetztem Additiv (also Kalziumhydroxid) und Flugasche. Um einen Gleichgewichtszustand zwischen Schadstofffracht und Additivmenge zu erreichen, wurden $22,9 \text{ kg/h}$ aus dem Feinstoffsilo (12) und damit aus dem Rezirkulationsprozeß ausgeschleust. Eine Menge von 7 kg/h

35 mußte als Frischadditiv (4) eingebracht werden. Für die Ermittlung des Abscheidegrades der sauren Schadstoffe wurde die Konzentration dieser Stoffe im Reingas (10) bestimmt (Die Stöchiometrien bezogen auf SO_2 lagen bei 1 : 1,4):

HCl 9 mg/m^3 i.N. Abscheidegrad 98,9 %

SO_2 45 mg/m^3 i.N. Abscheidegrad 88,8 %

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Sorption von Schadstoffen mittels Additiv und Abscheidung des beladenen Additivs gemeinsam mit dem Staub aus Abgasen thermischer Prozesse, vorzugsweise aus Abgasen nach Vergasung von Biomasse und/oder heterogenen Brennstoffen, wobei das Additiv zur intensiven Durchmischung mit den Abgasen in einen Reaktor geführt wird, unter anschließender Abscheidung des im Abgasstrom mitgerissenen Additivs, des Staubs und des Reaktionsprodukts und Rezirkulation des abgeschiedenen Additivs, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Durchmischung von Additiv und Abgas in einer fluidisierenden Wirbelschicht in einem Sorptionsreaktor erfolgt, die Abscheidung von Additiv und Staub in zwei unterschiedlichen, räumlich getrennten Abscheidern außerhalb des Sorptionsreaktors erfolgt, wobei im ersten die Vorabscheidung und im zweiten die Feinabscheidung in getrennte Fraktionen durchgeführt wird und mindestens ein Teil mindestens einer Fraktion dem zu reinigenden Abgas wieder vor der Vorabscheidung beigegeben wird.

55 2. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt im Abgas die Rezirkulationsrate des abgetrennten Additivs bzw. die Zugabemenge des frischen Additivs geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bei der Vorabscheidung bzw. bei der Feinabscheidung in separate Fraktionen abgeschiedene Additiv nach verfahrenstechnischen Parametern, insbesondere Schadstoffgehalt im Abgas, dem Abgas wieder vor der Vorabscheidung beigegeben wird, wobei die Ausschleusung des Additivs aus der Rezirkulation vorzugsweise nur von einer der beiden Fraktionen durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorabscheidung unmittelbar vor der Feinabscheidung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv eine Mischung aus einem staubförmigem Stoff mit hohem Gehalt an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, -oxiden, oder -karbonaten und zur Verbesserung der Sorptionsfähigkeit aus einem oberflächenaktiven Stoff verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Verringerung des Schadstoffgehaltes im Reingas dem Additiv katalytische Stoffe beigemischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Konditionierung des Abgases eine Flüssigkeitseindüsung, vorzugsweise Wasser, vorgesehen ist und die Flüssigkeitseindüsung im Bereich der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Abgases erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge der eingedüsten Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Abgastemperatur geregelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden Abscheider in unterschiedlichen Temperaturbereichen des Abgases, insbesondere durch Zwischenschaltung einer Kühlfläche, angeordnet werden.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vorabscheider (6) als Trockenabscheider, wie Prallabscheider, Zyklon oder Schichtzellenfilter, und der Feinabscheider (9) als Textilfilter, wie Schlauch- oder Taschenfilter, ausgeführt ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest vom Vorabscheider (6) eine Rezirkulationsleitung in den Sorptionsreaktor (1) vorgesehen ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

