(19) Republik Österreich Patentamt

(11) Nummer: AT 405 826 B

(12) # PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 411/95

(22) Anmeldetag: 8. 3.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1999

(45) Ausgabetag: 25.11.1999

(51) Int.Cl.[6] : C02F 11/08

(30) Priorität:

10. 3.1994 DE 4408672 beansprucht.
3. 3.1995 DE 19508784 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US 4692252A US 5008085A

(73) Patentinhaber:

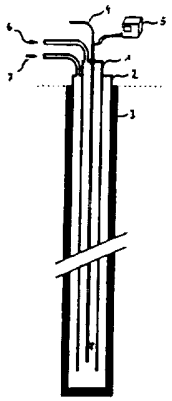
MANNESMANN AKTIENGESELLSCHAFT
D-40213 DÜSSELDORF (DE).

(72) Erfinder:

DAUN MANFRED DR.ING.
KAAST (DE).
HEYDERHOFF BABETTE DIPL.ING.
RATINGEN (DE).
LUCKE-KRAMER GERHARD DIPL.ING.
KEMPEN (DE).

(54) **VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG DER REINIGUNG EINES TIEFSCHACHTREAKTORS UND TIEFSCHACHTREAKTOR MIT ELEKTRONISCHER STEUERUNG**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zyklischen Durchführung der Reinigung eines Tiefschachtreaktors mit einem Abstrom-und einem Aufstromrohr,die ineinander geführt sid,wobei die sich an der Rohrwand bildenden anorganischen Ablagerungen in zeizlichen Abständen durch ein Lösungsmittel entfernt werden.
Erfindungsgemäß wird während des Reaktorbetriebs die Temperatur im Abgasrohr und im Aufstromrohr quasi kontinuierlich dort gemessen,wo sich Ablagerungen bilden können.Daraus werden tiefenabhängige Ist-Temperaturgradienten ermittelt,die mit für den Betrieb mit sauberer Rohrwand geltenden Soll-Temperaturgradienten verglichen werden.Der Reinigungsvorgang wird veranlaßt,sobald der Ist-Temperaturgradient an irgendeiner Stelle der axialen Länge vom zugeordneten Soll-Temperaturgradienten um mehr als einen vorgegebenen Toleranzwert abweicht.
Die Erfindung betrifft ferner den Tiefschachtreaktor.



AT 405 826 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zyklischen Durchführung der Reinigung eines Tiefschachtreaktors gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1 sowie einen Tiefschachtreaktor mit elektronischer Steuerung.

Tiefschachtreaktoren eignen sich für die Durchführung unterschiedlicher chemischer Prozesse und werden insbesondere eingesetzt für die Naßoxidation von Klärschlämmen und anderen Abfallmaterialien in wässriger Aufschlämmung. Beispielsweise aus der EP 0 018 366 B1 ist ein entsprechender Reaktor bekannt. Zur praktischen Durchführung der überkritischen oder unterkritischen Naßoxidation wird neben einer erhöhten Temperatur z.B. im Bereich 250 bis 450 °C ein erhöhter Druck (z.B. 70 bis 150 bar) benötigt. In einem Tiefschachtreaktor wird der in der Reaktionszone benötigte Betriebsdruck ohne den Einsatz von Hochdruckpumpen allein durch den sich einstellenden hydrostatischen Druck erzeugt. Daher haben solche Reaktoren vielfach eine Tiefe von etwa 1200 - 1500 m. Unter den gegebenen Betriebsbedingungen einer Klärschlamm-Naßoxidation kommt es zu einer Anlagerung anorganischer Abscheidungen an den Wänden des Reaktionsraums. Dieser Reaktionsraum wird im wesentlichen gebildet durch zwei vorzugsweise koaxial ineinander geführte Rohre, die als Abstromrohr bzw. Aufstromrohr bezeichnet werden und an deren unterem Ende eine Umkehr der Strömungsrichtung stattfindet. In einer bestimmten Tiefe wird über Sauerstofflanzen der für die Oxidation erforderliche Sauerstoff in die Klärschlammsuspension eingedüst. Da die Suspension auf die erforderliche Betriebstemperatur vorgewärmt wurde, findet von dieser Stelle ab nach unten hin sich erstreckend die Naßoxidation statt, bei der entsprechende Wärme freigesetzt wird. Aufgrund der in dem zu oxidierenden Material enthaltenen Inhaltsstoffe bilden sich im Zeitverlauf vor allem an den wärmsten Stellen des Reaktors anorganische Ablagerungen, die zu schalenartigen Anbackungen aufwachsen und den Wärmedurchgang durch die trennende Wand zwischen dem Inneren des Abstromrohrs und dem Inneren des Aufstromrohrs verringern. Durch die Gegenstromführung im Ab- und Aufstromrohr wird ein intensiver Wärmeaustausch zwischen den Strömungsabschnitten sichergestellt, bei dem Wärme von dem bereits oxidierten Teilstrom zur Vorwärmung an den noch nicht oxidierten Teilstrom abgegeben wird. Wenn nun die Ablagerungen (Scaling) an der Oberfläche der trennenden Reaktorrohrwand ein gewisses Ausmaß überschritten haben, wird nicht nur der Strömungswiderstand innerhalb des Reaktors deutlich erhöht, sondern es wird insbesondere der zwischen den Teilströmen stattfindende Wärmeaustausch reduziert, so daß die Austrittstemperatur des oxidierten Mediums aus dem Reaktor ansteigt und bei unterlassener Reinigung Verdampfungsgefahr im oberen Reaktorbereich besteht.

Um diese Beeinträchtigungen rückgängig zu machen, ist es erforderlich, in zyklischen Abständen den Reaktor abzuschalten und einer Reinigungsprozedur zu unterziehen. Dabei wird ein Lösungsmittel anstelle des im Normalbetrieb zu behandelnden Mediums durch die Reaktionsräume geleitet, damit sich die gebildeten Ablagerungen wieder auflösen. Als Lösungsmittel werden üblicherweise bestimmte Säuren in verdünnter Lösung verwendet. Die Abstände zwischen zwei Reinigungsvorgängen sind im allgemeinen starr festgelegt und richten sich nach den gewonnenen Betriebserfahrungen. Entsprechendes gilt auch für die Länge des Spülvorgangs, mit der auf die Ablagerungen an den Reaktorwänden eingewirkt wird. Da die Dicke der gebildeten Ablagerungen nicht homogen über die Reaktorlänge sein muß und stark abhängt von der Temperaturverteilung und der tatsächlichen Zusammensetzung der zu behandelnden Medien, werden die Reinigungszyklen bisher nicht in optimaler, d.h. kostengünstigster Weise durchgeführt. Bei einer konservativen und damit besonders sicheren Betriebsführung wird die Reinigung im Regelfall zu früh vorgenommen so daß unnötig wertvolle Betriebszeit verschenkt wird. Wenn aber die Reinigung erst nach Überschreiten des optimalen Punktes erfolgt, erfordert sie einen entsprechend größeren Aufwand. Der Reinigungsvorgang selbst muß so intensiv sein, daß alle Oberflächenbereiche des Reaktors von den Ablagerungen befreit werden, da Restbeläge als Kristallisationskeime wirken und lokal eine schnellere Neubildung der unerwünschten Beläge nach sich ziehen. Da während der bisher üblichen Reinigungsprozeduren keine unmittelbare Kontrolle über die vollständige Entfernung der Ablagerungen vorgenommen werden kann und dies höchstens nach Beendigung der Reinigung machbar ist (z.B. mittels Video-Kamera), muß der Reinigungsvorgang zur Sicherheit stets länger bzw. intensiver als eigentlich erforderlich durchgeführt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur zyklischen Durchführung der Reinigung eines Tiefschachtreaktors gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1 dahingehend weiterzubilden, daß entsprechend den tatsächlich während des Betriebs gebildeten Anlagerungen ein optimaler Zeitpunkt für die Durchführung der Reinigung ausgewählt wird. Dabei soll auch die Möglichkeit verbessert werden, den Reinigungsvorgang genau dann zu beenden, wenn die gebildeten Ablagerungen restlos beseitigt sind. Weiterhin soll ein Tiefschachtreaktor mit einer elektronischen Steuerung angegeben werden, mit dem dieses Verfahren durchführbar ist.

Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich des Verfahrens mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 4

angegeben. Ein erfindungsgemäßer Tiefschachtreaktor weist die Merkmale des Patentanspruchs 5 auf. Er ist durch die Unteransprüche 6 und 7 in vorteilhafter Weise weiter ausgestaltbar.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines schematischen Ausführungsbeispiels eines Tiefschachtreaktors, das in der einzigen Figur im Längsschnitt dargestellt ist, näher erläutert.

Der dargestellte Tiefschachtreaktor, der beispielsweise zur Naßoxidation von Klärschlämmen eingesetzt wird, besteht im wesentlichen aus zwei konzentrisch ineinander geführten Rohren, dem Abstromrohr 1 und dem Aufstromrohr 2. Das Abstromrohr 1 endet in einem gewissen Abstand von einem Boden, der das Aufstromrohr 2 unten dicht verschließt. Das durch eine Zuleitung 6 von oben in das Abstromrohr 1 eingeführte zu behandelnde Medium strömt daher nach unten und kehrt im Bodenbereich seine Strömungsrichtung um, so daß es durch die Abzugsleitung 7 oberirdisch wieder abgezogen werden kann. Die Gesamtlänge des Reaktors beträgt beispielsweise 1500 m, so daß der Druck im Bodenbereich etwa 150 bar beträgt. Im Inneren des Abstromrohrs 1 verläuft eine weitere Rohrleitung, durch die ein Reaktionsmedium im Falle der Klärschlamm-Naßoxidation also Sauerstoff, in das zu behandelnde Medium eingedüst werden kann. Die Sauerstoffzuleitung ist mit dem Bezugszeichen 4 versehen. Die Eindüsung von Sauerstoff in den Klärschlamm kann beispielsweise bei etwa ein Drittel bis zwei Drittel der Tiefe des Reaktors an einer oder mehreren Stellen vorgenommen werden. An der ersten Eindüsungsstelle beginnt also die eigentliche Reaktionszone, die sich nach unten hin erstreckt und im allgemeinen auch einen Teil des Aufstromrohrs einschließt. In diesem Bereich befindet sich daher wegen der exothermen Reaktion die wärmste Zone des Reaktors. Die freiwerdende Wärme wird zu einem wesentlichen Teil über ein Flüssigkeitskühlsystem im Kühlmantel 3 abgeführt. Der andere Teil der Wärme wird über die die beiden gegenläufigen Strömungsabschnitte trennende Rohrwand des Abstromrohrs 1 zur Vorwärmung der frisch zugeführten Klärschlammsuspension genutzt, damit diese auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht wird. Die Betriebstemperatur im wärmsten Teil des Reaktors kann beispielsweise bei 280 °C liegen. Mit dem Bezugszeichen 5 ist eine elektronische Steuerung für das Betreiben der Reaktoranlage bezeichnet. Diese elektronische Steuerung 5 ist jeweils mit in der Figur nicht näher dargestellten als Lichtwellenleiterkabel ausgebildeten Temperatursensorkabeln verbunden. Das Lichtwellenleiterkabel für die Temperaturmessung im Abstromrohr 1 kann zweckmäßigerweise baulich in die Rohrleitung für die Sauerstoffeindüsung integriert sein. Es kann aber auch wie beim Aufstromrohr im freien Querschnitt dieses Rohrs untergebracht sein. Entscheidend ist zum einen, daß das Temperatursensorkabel eine quasi kontinuierliche Temperaturbestimmung entlang der axialen Länge des Reaktors ermöglichen muß und daß zum anderen der freie Querschnitt der den Reaktionsraum bildenden Rohre nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Beide Bedingungen werden durch ein Lichtwellenleiterkabel erfüllt. Es gestattet nämlich die Temperaturbestimmung in beliebigen Tiefen des Reaktors, wobei die Auflösung in einer Größenordnung von etwa 250 mm liegt, was gemessen an der Länge des Reaktors praktisch eine kontinuierliche Meßwerterfassung bedeutet. Durch die Messung der Temperatur auf beiden Seiten der Wand des Abstromrohrs 1 können die Ist-Temperaturgradienten in beliebigen Tiefen zwischen den beiden gegenläufigen Medienteilströmen bestimmt werden. Wenn nun eine Belagsbildung auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche des Abstromrohrs 1 stattfindet, äußert sich dies in einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs, also in einer Vergrößerung des Temperaturgradienten in der jeweils vorliegenden Tiefe. Somit kann über die gemessenen Temperaturen jeweils auf die Dicke des gebildeten Belags geschlossen werden. Es läßt sich eine gerade noch oder nicht mehr tolerierbare Belagdicke definieren, indem entsprechende Grenzwerte vorgegeben werden, um den der Ist-Temperaturgradient vom jeweils zugeordneten Soll-Temperaturgradienten abweichen darf. Der jeweilige Soll-Temperaturgradient bezieht sich auf entsprechende Betriebsbedingungen in einem Reaktor ohne Wandbelag. Wird der vorgegebene Toleranzwert an irgendeiner Stelle des Reaktors, also in einer beliebigen Tiefe überschritten, so löst die elektronische Steuerung zweckmäßigerweise durch einen entsprechenden Impuls an eine Umschaltvorrichtung einen Reinigungsvorgang aus. Selbstverständlich könnte sich die elektronische Steuerung auch lediglich auf die Ausgabe einer entsprechenden Meldung beschränken, während die eigentliche Einleitung einer Reinigungsphase manuell ausgelöst wird. Die Umschaltvorrichtung bewirkt, daß die Zufuhr des zu behandelnden Mediums, also im vorliegenden Beispiel die Zufuhr der Klärschlammsuspension abgeschaltet wird und daß stattdessen eine Spülung mit einem Lösungsmittel erfolgt.

Da die Belagsbildung im Regelfall auf die eigentliche Reaktionszone und die wärmsten Teile des Aufstromrohrs beschränkt ist, muß die Temperaturüberwachung nicht unbedingt auf die gesamte axiale Länge des Tiefschachtreaktors erstreckt werden. Es ist beispielsweise ausreichend, den Bereich unterhalb der ersten Eindüsungsstelle für Sauerstoff in die zu behandelnde Klärschlammsuspension in dieser Hinsicht zu überwachen. Da das Lichtwellenleiterkabel eine bezüglich der axialen Länge quasi kontinuierliche Temperaturmessung gestattet, ist es ohne Probleme möglich, Verschiebungen der heißesten Zone des Reaktors und somit auch Verschiebungen hinsichtlich des Schwerpunktes der Belagsbildung zu verfolgen. Dies wäre mit herkömmlichen Mitteln praktisch nicht möglich, da eine Vielzahl von Temperaturmeßstellen

verkabelt werden müßte, so daß der freie Querschnitt erheblich beeinträchtigt und der Strömungswiderstand des Reaktionsraums entsprechend erhöht würde.

Ein erfindungsgemäß ausgebildeter Tiefschachtreaktor ermöglicht es, in Abhängigkeit von den jeweils vorliegenden Stillstandskosten und den Kosten eines Reinigungsvorgangs den Zeitpunkt für eine durchzuführende Reinigung in optimaler Weise zu bestimmen. Darüber hinaus läßt sich aber auch die Durchführung des eigentlichen Reinigungsvorgangs optimieren. Wie bereits vorstehend erläutert, muß die Reinigung zur Sicherheit stets etwas länger bzw. intensiver durchgeführt werden, als an sich notwendig ist, um auf jeden Fall eine vollständige Reinigung der gesamten Reaktorinnenoberfläche zu gewährleisten. Wenn nun die Reinigung mit einem Lösungsmittel durchgeführt wird, das mit einer gleichbleibenden und von der Umgebungstemperatur des Reaktors deutlich verschiedenen Temperatur zugeführt wird, so bildet sich wegen des unvermeidbaren Wärmeaustauschs mit der Umgebung wiederum zwischen dem nach unten strömenden Lösungsmittel und dem nach oben strömenden Teilstrom, also in der Wand des Abstromrohrs 1 ein Temperaturgradient aus. Für einen vollständig gereinigten Tiefschachtreaktor hat dieser Temperaturgradient tiefenabhängig jeweils einen bestimmten Sollwert. In Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß die elektronische Steuerung derartige Soll-Temperaturgradienten für den Reinigungsvorgang gespeichert hat. Wie im Normalbetriebsfall wird auch während der Reinigungsprozedur ein ständiger Vergleich der Ist-Temperaturgradienten mit den Soll-Temperaturgradienten vorgenommen. Stimmen nun diese Gradienten über die gesamte Reaktorlänge bzw. über den zu überwachenden Teilbereich dieser Länge überein, so kann daraus geschlossen werden, daß kein Wandbelag mehr vorhanden ist, da sonst der Wärmeübergang gegenüber dem Sollzustand noch beeinträchtigt wäre. Erfindungsgemäß ist daher in Weiterbildung der Erfindung vorgesehen, daß die elektronische Steuerung die erwähnte Umschaltvorrichtung erneut anspricht, sobald keine Abweichung der Soll-Temperaturgradienten von den ermittelten Ist-Temperaturgradienten mehr vorliegt. Hierdurch wird der Reinigungsvorgang beendet und eine neue Betriebsphase eingeleitet. Im Grundsatz kann dieses Verfahren angewendet werden, wenn das zugeführte Lösungsmittel entweder unterhalb der Umgebungstemperatur des Reaktors oder aber über der Umgebungstemperatur liegt. Es kommt lediglich darauf an, daß in der Wand des die beiden Teilströme im Reaktionsraum trennenden Rohres (Abstromrohr 1) ein Temperaturgradient erzeugt werden kann. Zweckmäßigerweise wird eine Temperatur für das Lösungsmittel verwendet, die oberhalb der Umgebungstemperatur des Reaktors liegt, da im Regelfall mit steigender Temperatur des Lösungsmittels dessen Lösungsvermögen und somit dessen Wirksamkeit zunimmt. Aus diesem Grunde ist eine zweckmäßige Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Tiefschachtanlage darin zu sehen, daß diese mit einer Heizvorrichtung für das Lösungsmittel versehen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur zyklischen Durchführung der Reinigung eines Tiefschachtreaktors, der einen vertikal nach unten führenden (Abstromrohr) und einen vertikal nach oben führenden (Aufstromrohr) Rohrstrang aufweist, die ineinander geführt sind und im Wärmetauschkontakt miteinander stehen, wobei sich auf der das Innere des Aufstromrohrs und das Innere des Abstromrohrs voneinander trennenden Rohrwand im Betrieb anorganische Ablagerungen bilden, die in zeitlichen Abständen während spezieller Reinigungsphasen durch ein Lösungsmittel, das durch den Tiefschachtreaktor gepumpt wird, entfernt werden,
   dadurch gekennzeichnet,
   - daß während des Reaktorbetriebs die Temperaturen im Abstromrohr und im Aufstromrohr quasi kontinuierlich, dh. an einer Vielzahl von über zumindest die Teilbereiche der axialen Länge des Tiefschachtreaktors verteilten Meßstellen gemessen werden, auf denen sich Ablagerungen bilden können,
   - daß aus den gemessenen Temperaturwerten tiefenabhängige Ist-Temperaturgradienten für die trennende Rohrwand ermittelt werden,
   - daß die tiefenabhängigen Ist-Temperaturgradienten mit für den Betrieb mit sauberer trennender Rohrwand geltenden Soll-Temperaturgradienten verglichen werden und
   - daß ein Reinigungsvorgang veranlaßt wird, sobald der Ist-Temperaturgradient an irgendeiner Stelle der axialen Länge um mehr als einen vorgegebenen Toleranzwert vom jeweils zugeordneten Soll-Temperaturgradienten abweicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Temperaturen bei einem zur Naßoxidation eingesetzten Tiefschachtreaktor zumindest ab der Stelle stromabwärts gemessen werden, an der erstmals Sauerstoff in das zu oxidierende Medium

eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reinigung mit einem Lösungsmittel durchgeführt wird, das dem Tiefschachtreaktor mit einer von der Umgebungstemperatur des Tiefschachtreaktors deutlich verschiedenen, gleichbleibenden Temperatur zugeführt wird, daß während der Reinigung in entsprechender Weise wie im Betriebsfall tiefenabhängige Ist-Temperaturgradienten ermittelt und mit für die saubere trennende Rohrwand und die jeweilige Temperatur des zugeführten Lösungsmittels geltenden Soll-Temperaturgradienten verglichen werden und die Reinigung beendet wird, sobald alle Ist-Temperaturgradienten mit den jeweils zugeordneten Soll-Temperaturgradienten übereinstimmen.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das zuzuführende Lösungsmittel auf eine Temperatur gebracht wird, die höher ist als die Umgebungstemperatur des Tiefschachtreaktors.

5. Tiefschachtreaktor mit einem Abstromrohr und einem Aufstromrohr, die ineinandergeführt sind und in Wärmeaustauschkontakt miteinander stehen, mit einer Umschaltvorrichtung für die zeitweilige Zuführung eines Lösungsmittels anstelle der miteinander zur Reaktion zu bringenden Stoffe, mit Temperaturmeßeinrichtungen im Abstromrohr und im Aufstromrohr sowie mit einer elektronischen Steuerung, an die die Temperaturmeßeinrichtungen und die Umschaltvorrichtung angeschlossen sind,
dadurch gekennzeichnet,
- daß die Temperaturmeßeinrichtungen als Lichtwellenleiterkabel für eine tiefenabhängig quasi kontinuierliche Temperaturmessung ausgebildet sind,
- daß sich die Lichtwellenleiterkabel mindestens über die axiale Teillänge des Tiefschachtreaktors erstrecken, in welcher aufgrund der Betriebstemperaturen eine Wandbelagsbildung zu erwarten ist und
- daß die elektronische Steuerung in der Weise programmiert ist, daß anhand der erhaltenen Temperaturmeßsignale tiefenabhängige Ist-Temperaturgradienten in der trennenden Rohrwand zwischen dem Inneren des Aufstromrohrs und dem Inneren des Abstromrohrs ermittelt und mit zugeordneten Soll-Temperaturgradienten verglichen werden, wobei die Umschaltvorrichtung zur Auslösung eines Reinigungsvorgangs angesprochen wird, sobald die festgestellte Abweichung eines Ist-Temperaturgradienten vom jeweiligen Soll-Temperaturgradienten einen vorgegebenen Schwellenwert überschritten hat.

6. Tiefschachtreaktor nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der elektronischen Steuerung zusätzliche Soll-Temperaturgradienten für den Reinigungsvorgang gespeichert sind und daß die elektronische Steuerung in der Weise programmiert ist, daß während der Reinigung fortlaufend ein Vergleich der Soll-Temperaturgradienten mit den aktuell ermittelten entsprechenden Ist-Temperaturgradienten stattfindet und die Umschaltvorrichtung erneut angesprochen wird, um den Reinigungsvorgang zu beenden, sobald die Übereinstimmung aller tiefenabhängigen Soll-Temperaturgradienten mit den entsprechenden Ist-Temperaturgradienten festgestellt wird.

7. Tiefschachtreaktor nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Heizvorrichtung vorgesehen ist, mittels der das dem Tiefschachtreaktor zuzuführende Lösungsmittel auf eine über der Umgebungstemperatur des Tiefschachtreaktors liegende Temperatur aufheizbar ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
Ausgegeben 25.11.1999
Blatt 1

Patentschrift Nr. AT 405 826 B
Int. Cl.[6] : C02F 11/08

