



(12) Ausschließungspatent

(11) **DE 292 845 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 53/34

DEUTSCHE'S PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 338 922 8	(22)	21.03.90	(44)	14.08.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Teske, Michael, Dipl.-Ing.; Schaeue, Axel, Dr. rer. nat.; Albrecht, Wigbert, Dipl.-Phys., DE				
(73)	VEB Umwelttechnik/Luftreinhaltung Leipzig, Käthe-Kollwitz-Straße 1, O - 7010 Leipzig, DE				

(54) Verfahren zur Trockenentschwefelung von Rauchgasen

(55) Gasreinigung; Schwefeldioxid; Trockenverfahren; Kalksteineinblasung; Rezirkulation; Hydratation

(57) Das Verfahren zur Trockenentschwefelung von Rauchgasen ist in allen industriellen Anlagen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe anwendbar. Ziel der Erfindung ist es, die stoffliche Ausnutzung fester basischer Additive bei Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung, bei geringem zusätzlichen anlagentechnischen und Energieaufwand zu erhöhen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung den zur Rezirkulierung und Hydratation partiell reaktionsfähiger basischer Feststoffteilchen erforderlichen anlagentechnischen und Energieaufwand zu senken. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung durch Einblasen basischer Feststoffpartikeln in die Feuerung nicht umgesetzte basische Bestandteile enthaltende Feststoffteilchen, zusammen mit einem geringen Rauchgas-Teilstrom, einem Staub-Vorabscheider entnommen und, ihrer Rückführung in den Kessel, durch Vermischen mit Luft und Dampf hydratisiert werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trockenentschwefelung von Rauchgasen durch Einblasen von basischen Feststoffpartikeln in die Feuerung, Ausschleusung von Feststoffpartikeln mit nicht umgesetzten basischen Bestandteilen aus einem der Feuerung nachgeschalteten vorzugsweise aus der Reihenschaltung von mechanischem Trockenabscheider und beliebigem Hauptabscheider bestehenden Feststoffabscheider, Hydratation der Feststoffpartikeln und Wiedereinblasung der aktivierten Feststoffpartikeln in die Feuerung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zu aktivierenden Feststoffteilchen einem Feststoffabscheider zusammen mit einer geringen Rauchgasmenge entnommen werden und daß dieses disperse System mit Frischluft und Dampf bis zur Erreichung einer geringen Differenz zwischen der Temperatur des entstandenen Gasgemisches und seiner Wassertaupunkttemperatur gemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß maximal 3% des Haupt-Rauchgasstromes zusammen mit den zu aktivierenden Feststoffpartikeln dem Feststoffabscheider entnommen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der wiedereinzublasende verdünnte Rauchgasstrom maximal 10% des Haupt-Rauchgasstromes beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zu rezirkulierende Gas-Feststoff-System dem Vorabscheider entnommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dem Gas-Feststoff-System zugemischte Luft als Fördermedium des verdünnten Gas-Feststoff-Systems bis zum Wiedereinblasen in die Feuerung benutzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperaturdifferenz zum Wassertaupunkt im rezirkulierten verdünnten Rauchgasstrom unmittelbar nach dem Vermischen mit Frischluft und Dampf maximal 10K beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach einmaligem Erreichen der minimalen Temperaturdifferenz zum Wassertaupunkt im feststoffbeladenen Gasgemisch eine weitere schrittweise Zumischung von Kaltluft und/oder Wasserdampf zum entstandenen Gas-Feststoff-System erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren zur Trockenentschwefelung von Rauchgasen ist in allen industriellen Anlagen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe anwendbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In einer Reihe von Verfahren (Trockeneinblasverfahren, Kalkstein-Additivverfahren) wird Kalkstein in den Feuerraum von Industriekesseln eingebracht, dort calciniert und mit SO_2 und Luftsauerstoff zu Calciumsulfat umgesetzt. Diese Entschwefelungsverfahren sind sehr uneffektiv, da bestenfalls 30% des eingesetzten Kalksteinadditivs mit SO_2 reagieren, während der restliche Kalkanteil zusammen mit der Flugasche aus dem Staubabscheider ausgeschleust wird und somit ungenutzt auf die Deponie gelangt.

Es sind Verfahren bekannt, bei denen die nur teilweise verbrauchten Additivteilchen durch verschiedene Maßnahmen reaktiviert werden, um sie erneut mit im Rauchgas enthaltenem Schwefeldioxid zur Reaktion zu bringen. Der wesentliche Effekt der Reaktivierung besteht in der Offenlegung von Oberflächen des noch nicht umgesetzten Kalkhydrats, welche durch die bei der Entschwefelung gebildeten festen Sulfathüllen verdeckt werden.

Eine Möglichkeit, den inneren, noch nicht verbrauchten Kern der Feststoffteilchen zu erreichen, besteht in der mechanischen Zerkleinerung partiell reaktionsfähiger Feststoffteilchen, wie zum Beispiel in DE-PS 3610942 beschrieben.

Der Nachteil solcher mechanischen Zerkleinerungsprozesse besteht in dem hohen Energieaufwand zur Vergrößerung der Partikeloberfläche. Weiterhin kennt man eine Vielzahl von Verfahren, bei denen die partiell reaktionsfähigen Additivteilchen durch Hydratation reaktiviert werden. Dabei reagiert Wasser beziehungsweise Wasserdampf mit im Kern der Partikeln befindlichen Brantkalk zu Kalkhydrat. Die damit verbundene Volumenvergrößerung führt zu Absprengung der festen, gasundurchlässigen Sulfathüllen. Ein derartiger Vorgang läßt sich durch direkte Kühlung des Rauchgases, in welchem die Partikeln dispergiert sind, mittels fein versprühten Wassers bis auf eine Temperatur, die kurz über dem Wassertaupunkt liegt, erzwingen (DE-PS 3536893, DE-OS 3539348).

Diese Verfahren bedingen jedoch den Bau großer Reaktionstürme, um eine für die vollständige Tropfenverdampfung ausreichende Verweilzeit des Rauchgases zu erzielen. Da für die Effektivität des Verfahrens ein geringer Abstand der Gastemperatur zum Wassertaupunkt entscheidend ist, muß das Rauchgas in den meisten Fällen im Anschluß an die Entschwefelung mit hohem apparativen oder Energieaufwand wieder aufgeheizt werden.

In der DE-PS 3536893 wird die Wiederaufheizung durch Zumischung eines im Bypass um den Sprühreaktor gefahrenen heißen, nicht entschwefelten Rauchgas-Teilstromes erzielt. Diese Rauchgasführung mindert jedoch das Gesamt-Entschwefelungsergebnis.

Bei einer Vielzahl bekannter Verfahren wird eine Rezirkulation partiell abreagierter basischer Partikeln nach deren Aktivierung durch Hydratation realisiert. So werden bei dem Verfahren nach DE-OS 3635027 die Feststoffpartikeln mit fein versprühtem Wasser hydratisiert. Die Eindüsung von Wasser birgt jedoch, in Verbindung mit den basischen Additiven, die Gefahr der Bildung fester Ansätze in sich. Außerdem muß die Reaktionsstrecke so ausgelegt werden, daß die Verweilzeit der Reaktionspartner im Hydratisierungsapparat sowohl zur vollständigen Tröpfchenverdampfung als auch zum Trocknen der Feststoffpartikeln ausreicht.

Die Erfindungsbeschreibungen DE-PS 3438502 und DE-OS 3526857 geben Beispiele für die Hydratisierung von Feststoffpartikeln mit trockenem Wasserdampf. Hierbei werden die Staubteilchen zunächst in einem Staubabscheider abgeschieden und gesammelt, um danach zum Beispiel in einem Wirbelbett – DE-PS 3428502 – in intensiven Kontakt mit Wasserdampf gebracht zu werden. Dabei besteht die Forderung, daß das die Partikeln umgebende Gas trocken bleibt, also ein gewisser Temperaturabstand zum Wassertaupunkt gewahrt ist. Praktisch besteht dieses Gas immer aus einem Gemisch von Kaltluft als ursprüngliche Umgebung des aus dem Feststoffabscheider ausgetragenen Haufwerkes der zu aktivierenden Feststoffpartikeln mit Dampf, der mit dieser Luft vermischt wird.

Auf diese Weise können jedoch nur relativ geringe Mengen Wasserdampf eingebracht werden, ohne den Wassertaupunkt zu erreichen. Folglich sind sowohl die Temperatur als auch der absolute Feuchtegehalt des die Partikeln während ihrer Hydratation umgebenden feuchten Gases relativ gering, was sich ungünstig auf die Kinetik des Hydratationsprozesses auswirkt. So werden in der DE-PS 3428502 als erforderliche Hydratationszeit 2 bis 24 Stunden genannt.

Die Apparate zum Sammeln der zu aktivierenden Feststoffteilchen sind oftmals Gewebe- oder Elektroabscheider, in welchen das staubförmige Gut oftmals als relativ fester Staubkuchen anfällt. Vor der Dampfhydratation müssen die Feststoffteilchen im umgehenden Gas gut dispergiert werden, um hohe Phasengrenzflächen zu erzielen. Die Dispergierung in der Trockenphase ist erfahrungsgemäß mit einem hohen Aufwand an Energie verbunden, die zumeist – DE-PS 3428502 – auf mechanischem Wege zugeführt wird.

In der DE-OS 3526857 werden die Feststoffpartikeln nach ihrer Abscheidung aus dem Rauchgasstrom klassiert, und nur die feinen Partikeln mit geringem Aschegehalt werden hydratisiert und rezirkuliert.

In diesem Fall ist die Dispergierung der Feststoffpartikeln in der gasförmigen Phase noch problematischer, da feine Partikeln untereinander der oftmals sehr beständige Agglomerate bilden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die stoffliche Ausnutzung fester basischer Additive bei Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung, bei geringem zusätzlichen anlagentechnischen und Energieaufwand, zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung den zur Rezirkulierung und Hydratation partiell reaktionsfähiger basischer Feststoffteilchen erforderlichen anlagentechnischen und Energieaufwand zu senken.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Trockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung durch Einblasen basischer Feststoffpartikeln in die Feuerung nicht umgesetzte basische Bestandteile enthaltende Feststoffteilchen, zusammen mit einem geringen Rauchgas-Teilstrom, einem Staub-Vorabscheider entnommen und, vor ihrer Rückführung in den Kessel, durch Vermischen mit Luft und Dampf hydratisiert werden.

Der wesentlichste Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß einerseits an keiner Stelle des Rezirkulationsweges eine Unterschreitung des Wassertaupunktes eintritt. Somit besteht keine Gefahr der Bildung feuchter Agglomerate. Die Verweilzeit des Gas-Feststoff-Systems in der Hydratationszone kann gering gehalten werden, daß keine Trocknung beziehungsweise Wasserverdampfung erforderlich ist.

Andererseits werden, aufgrund der Nutzung des Wärmehaltes und des Feuchtegehaltes des zusammen mit den zu aktivierenden Feststoffpartikeln dem Feststoffabscheider entnommenen Rauchgases während der Hydratation höhere Temperaturen und absolute Feuchtegehalte des die Feststoffteilchen umgebenden Gases erzielt als vergleichsweise bei der klassischen Dampfhydratation.

Dadurch wird die Kinetik des Hydratationsprozesses positiv beeinflusst, so daß die Verweilzeit des zu rezirkulierenden Gas-Feststoff-Systems in der Hydratationszone gering bleiben kann.

In Anlagen, bei denen dem im Hauptgasweg befindlichen Staubabscheider ein mechanischer Trocken-Feststoffabscheider vorgeschaltet ist, kann es von Vorteil sein, das zu rezirkulierende Gas-Feststoff-System dem Feststoff-Vorabscheider zu entnehmen. Dabei werden, in Abhängigkeit von der Art des Feststoff-Vorabscheiders, bevorzugt die gröberen Feststoffpartikeln hydratisiert und rezirkuliert. Es hat sich gezeigt, daß partiell reaktionsfähige basische Feststoffpartikeln nicht nur im Feinkornanteil des im Rauchgas mitgeführten Feststoffes, sondern wenn auch in etwa geringerem Maße, in gröberen Kornfraktionen enthalten sind. Die feinen reaktionsfähigen Partikeln reagieren zu einem gewissen Teil bereits bei ihrem ersten Durchlauf durch den Kessel mit dem im Rauchgas enthaltenen SO_2 .

Demgegenüber ist der Umsatzgrad bei den in gröberen Kornfraktionen enthaltenen basischen Bestandteilen, aufgrund des ungünstigeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, geringer, die aktivierungsfähigen stofflichen Reserven für die Reaktion mit SO_2 bei weiteren Kesseldurchläufen also größer.

Überdies lassen sich gröbere Feststoffteilchen besser handhaben als die üblicherweise rezirkulierten Feinfraktionen, da zum Beispiel die Neigung zur Agglomerat- und Ansatzbildung bei gröberen Feststofffraktionen relativ gering ist.

Die erfindungsgemäße Ausschleusung des Rezikulates, zusammen mit einem geringen Rauchgas-Teilstrom, aus einem mechanischen Staub-Vorabscheider verhindert den zwischengeschalteten Aufbau eines festen Kuchens aus den zu rezikulierenden Teilchen, wie er bei den üblichen Gewebe- und Elektroabscheidern auftritt. Damit entfällt gleichzeitig die Notwendigkeit einer energieaufwendigen Redispersierung der Feststoffe in das gasförmige Transportmedium.

Zur Ausschleusung des Staubes aus dem Vorabscheider sollte eine möglichst geringe Rauchgasmenge, vorzugsweise maximal 3% des Gesamt-Rauchgasstromes, entnommen werden. Das erfindungsgemäße Zumischen von Frischluft und Wasserdampf zum Rauchgasteilstrom, in welchem die zu aktivierenden Feststoffpartikeln dispergiert sind, hat das Ziel der Einstellung einer geringen Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas und Wassertaupunkt.

Diese Differenz sollte in dem Gasgemisch, zur Vermeidung von Taupunktunterschreitung an kalten Wänden des Gaskanals, jedoch nicht weniger als 10K betragen.

Die dem feststoffbeladenen Rauchgas-Teilstrom zur Abkühlung zuzumischende Luft kann zweckmäßigerweise gleichzeitig als Fördermedium für das entstehende Gasgemisch bis zum Wiedereintritt in die Führung dienen und in diesem Fall dem feststoffbeladenen Gasstrom in einem Injektor zugeführt werden. Da der Injektor im Strömungsweg des zu reduzierenden Gas-Feststoff-Systems saugseitig mit dem Austrag des Feststoffabscheiders, aus dem das Rauchgas-Feststoff-Gemisch entnommen wird, verbunden ist, wird am Staubaustrag des Abscheiders ein Unterdruck erzeugt. Damit entfallen spezielle Staubaustragsorgane, wie Zellenradschleusen, die oftmals Ursachen für ein Zusetzen des Staubaustragssystems sowie für abscheidegradmindernde Falschlufteinbrüche in den Feststoffabscheider sind.

Die nach einmaligem Erreichen des minimalen Temperaturabstandes zum Wassertaupunkt im feststoffbeladenen Gasgemisch verstärkt einsetzende Hydratationsreaktion führt, in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit, zum Freisetzen von Wärme und folglich zur Erhöhung des Taupunktabstandes. Zum wiederholten Einstellen eines vorgegebenen geringen Temperaturabstandes vom Wassertaupunkt kann erfindungsgemäß eine weitere schrittweise Zumischung von Frischluft und/oder Wasserdampf zum feststoffbeladenen Gasgemisch erfolgen.

Um ein deutliches Absinken des Kesselwirkungsgrades zu vermeiden, sollte der wiedereinzublasende feststoffbeladene Gasstrom möglichst gering sein, maximal aber 10% des Gesamt-Rauchgasstromes betragen.

Ausführungsbeispiel

In einem Ausführungsbeispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben werden.

In diesem Beispiel soll ein Rauchgasstrom von $60000 \text{ m}^3 \text{ i. N./h}$, mit 18 Vol.-% Wassergehalt und einem Feststoffgehalt von $35 \text{ g/m}^3 \text{ i. N.}$, der sich aus Flugasche und mehr oder weniger abreagierten basischen Additivpartikeln (ohne Rezikulation) zusammensetzt, behandelt werden. Dies entspricht einem Feststoff-Massen-Strom von 2100 kg/h . Bei Realisierung einer vierfachen Rezikulation der Feststoffteilchen ergeben sich Feststoffströme von 8400 kg/h im Hauptkanal sowie von 6300 kg/h als Rezikulat. Der notwendige Abscheidegrad des Staubvorabscheiders beträgt 75% und kann zum Beispiel mit einem Vorzyklon erbracht werden. Ausgehend von einer Feststoffbelastung des Rezikulations-Gasgemisches von 1, ergibt sich ein Gesamt-Rauchgasstrom von $64884 \text{ m}^3 \text{ i. N./h}$ sowie ein Rezikulations-Gasstrom von $4883 \text{ m}^3 \text{ i. N./h}$. Das entspricht etwa 7,5% des Hauptgasstromes. Soll der Verbrauch an Frischluft minimal sein, so sind aus dem Feststoff-Vorabscheider, zusammen mit den Feststoffpartikeln, $839 \text{ m}^3 \text{ i. N./h}$ Rauchgas abzusaugen. Das entspricht 1,3% des Gesamt-Rauchgasstromes. Das feststoffbeladene Rauchgas ist beispielsweise mit $3774 \text{ m}^3 \text{ i. N./h}$ Frischluft – 20°C sowie mit 369 kg/h Dampf – $1,15 \text{ MPa}$; 220°C – zu mischen, um ein Gasgemisch mit einem Wassergehalt von 85 g/kg trockenes Gas und einer Temperatur von ca. 60°C zu erhalten.

Der Taupunktabstand beträgt dann 10K.

In Abhängigkeit vom Fortschreitungsgrad der in diesem Gas-Feststoff-System ablaufenden Hydratationsreaktion und der dabei frei werdenden Reaktionswärme können, jeweils nach bestimmten Verweilzeiten des Feststoff-Systems im Gaskanal, diesem noch geringe Mengen an Frischluft und/oder Wasserdampf zugemischt werden, um einen geringen Taupunktabstand einzuhalten.