



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 672 265 A5

⑤ Int. Cl. 4: B 01 D 53/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 4722/85

⑦③ Inhaber:
Oy Tampella AB, Tampere 10 (FI)

⑳ Anmeldungsdatum: 04.11.1985

③① Priorität(en): 24.04.1985 FI 851623

⑦② Erfinder:
Hämälä, Sirpa, Tampere (FI)

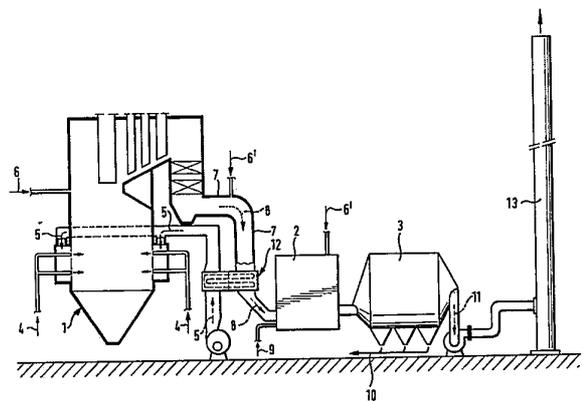
⑳ Patent erteilt: 15.11.1989

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1989

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Abscheiden gasförmiger Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxid, aus Kessel-Rauchgasen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden von Schwefeldioxid aus Kessel-Rauchgasen. Abweichend von den bereits bekannten Verfahren wird in den Feuerraum des Kessels (1) zusätzlich zu dem zu verbrennenden schwefelhaltigen Stoff (4) und dem sauerstoffhaltigen Gas (5) pulverförmiges Kalzium- oder Magnesiumhydroxid (6) in einem Überschuss in bezug auf das im Feuerraum entstehende Schwefeldioxidgas eingetragen, und Wasser (9) oder Dampf wird getrennt davon in einer vom Feuerraum gesonderten Stufe (2) in die so erhaltenen kalzium- oder magnesiumoxidhaltigen Rauchgase (8) eingesprüht. Alternativ und vorzugsweise kann das pulverige Hydroxid (6) direkt in die aus dem Kessel (1) kommenden Rauchgase entweder im Rauchgaskanal (7) oder im sich daran anschliessenden Reaktor (2), wo das Hydroxid mit Wasser (9) oder Dampf aktiviert wird, eingetragen werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Abscheiden gasförmiger Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefeldioxid, aus Kessel-Rauchgasen, dadurch gekennzeichnet, dass

a) pulverförmiges Alkali- und/oder Erdalkalimetallhydroxid (6) zusätzlich zu dem zu verbrennenden schwefelhaltigen Stoff (4) und zu dem sauerstoffhaltigen Gas (5) in den Kessel (1) oder (6') in die aus dem Kessel kommenden schwefeldioxidhaltigen Rauchgase (8) eingetragen wird,

b) getrennt davon (2) Wasser (9) und/oder Dampf in den Kessel (1) und/oder in die Rauchgase (8) eingespritzt wird, und zum Schluss

c) der als Reaktionsergebnis erhaltene, Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat sowie möglicherweise -sulfid enthaltende Feststoff (12) von den Gasen (11) getrennt (3) wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pulverförmiges Hydroxid (6, 6') in einem Überschuss in bezug auf den in den Rauchgasen enthaltenen Schwefel zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Einsprühen von Wasser (9) und/oder Dampf bei einer Rauchgas(8)-Temperatur von 50–800 °C, vorzugsweise von 90–200 °C erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in die Rauchgase (8) höchstens so viel Wasser (9) eingespritzt wird wie die in den Rauchgasen enthaltene und bei den Reaktionen freigesetzte Wärmeenergie zu verdunsten in der Lage ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als einzutragendes Hydroxid Kalziumhydroxid oder ein Gemisch aus Kalzium- und Magnesiumhydroxid dient.

BESCHREIBUNG

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden gasförmiger Schwefelverbindungen, die Schwefeldioxid, aus den Rauchgasen eines mit schwefelhaltigen Brennstoffen gefeuerten Kessels, wie eines mit schwefelhaltigem Brennstoff gefeuerten Kohlenstaub- oder Ölfeuerungskessels.

Bekannt ist bereits, den Schwefeldioxidgehalt der Kessel-Rauchgase durch Einfördern vom Kalziumoxid, Kalziumkarbonat oder irgendeiner anderen alkalischen Verbindung in den Feuerraum des Kessels zu reduzieren. In Wirbelschichtöfen mit Zirkulierenden Bett kann der Rauchgas-Schwefeldioxidgehalt durch Kalkzugabe sogar um bis zu 90% verringert werden, sofern der Kessel im Hinblick auf die chemischen Reaktionen im bestmöglichen Temperaturbereich, nämlich im Bereich zwischen 800 und 1000 °C funktioniert. Das so absorbierte Schwefeldioxid verlässt den Kessel in Form von Gips zusammen mit der Flugasche.

In anderen Kesseln, in denen über dem vorgenannten Bereich liegende Temperaturen gefahren werden müssen, und in denen die Verweilzeit der Zusatzstoffe infolge der Art des Verbrennungsvorgangs kurz ist, steht zu erwarten, dass die Senkung des Rauchgas-Schwefeldioxidgehaltes wesentlich geringer ist, nämlich nur etwa 50% oder noch weniger beträgt, so dass das besagte Verfahren aus diesem Grunde nicht auf solche Kessel im Produktionsmassstab angewendet worden ist.

Bekannt ist auch, dass sich der Rauchgas-Schwefeldioxidgehalt durch verschiedene ausserhalb des Kessels zu praktizierende Absorptionsverfahren reduzieren lässt. Ein solches an sich bereits bekanntes Verfahren ist das sog. Spray-Verfahren, bei welchem die Kessel-Rauchgase in einen getrennten Reaktor geleitet werden, in den durch spe-

zielle Düsen wässrige Kalziumhydroxidaufschlämmung in feiner Tröpfchenform eingespritzt wird. Der Reaktor ist in seiner typischen Form ein ziemlich grosser Behälter, in welchem man die Geschwindigkeit der Rauchgase absinken lässt, und in den man die wässrige Aufschlämmung vom Oberteil aus in abwärtiger Richtung einspritzt. Die Temperatur im Reaktor beträgt hierbei etwa 50–80 °C, und die Regelung des Einspritzens der wässrigen Kalziumhydroxidaufschlämmung ist dabei äusserst wichtig, denn zu grosse Tröpfchen sammeln sich als solche, d. h. als Feuchte auf dem Reaktorboden an. Die Dicke der wässrigen Kalziumhydroxidaufschlämmung wird so hoch einzustellen versucht, dass die in den Rauchgasen enthaltene Wärmeenergie ausreicht, das in den Reaktor eingespritzte Wasser zu verdunsten, so dass das Absorptionsprodukt als trockenes Pulver verwahrt bleibt. Mit diesem Verfahren ist es möglich, sogar 90% des enthaltenen Schwefeldioxids abzuscheiden. Als Nachteile des Verfahrens seien die Verstopfungsneigung der Einspritz, die zur Herstellung und Dosierung der wässrigen Kalziumhydroxidaufschlämmung erforderliche zusätzliche Anlage, welche die Investitionskosten erhöht, und die mit der Regelung der Tröpfchengrösse beim Einspritzen verbundenen Schwierigkeiten genannt.

Mit der vorliegenden Erfindung soll ein Verfahren zum Abscheiden von gasförmigen Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxid, aus Kessel-Rauchgasen geschaffen werden, mit dem sich die gasförmigen Schwefelverbindungen in von den Gasen leicht abzuscheidende feste Schwefelverbindungen umwandeln lassen, die somit auf einfache und wirtschaftliche Weise wirksam von den Kessel-Rauchgasen abgeschiedet werden können.

Die hauptsächlichlichen Kennzeichen der Erfindung gehen aus den beigefügten Patentansprüchen hervor.

Beim Verfahren nach vorliegender Erfindung werden ein mit den gasförmigen Schwefelverbindungen und insbesondere mit dem Schwefeldioxid reagierender Stoff und Wasser getrennt in den Prozess, das heisst unter Vermeidung der mit der Herstellung, Handhabung und Einspeisung der Aufschlämmung verbundenen Schwierigkeiten, in der Weise eingebracht, dass

a) pulverförmiges Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid und/oder eine entsprechende Verbindung, die im Kessel in Oxid umgewandelt wird, wie Karbonat, zusätzlich zu dem zu verfeuernden schwefelhaltigen Stoff und zu dem sauerstoffhaltigen Gas in den Kessel eingefördert wird, oder in die aus dem Kessel kommenden schwefeldioxidhaltigen Rauchgase besagtes Oxidpulver eingefördert wird,

b) in den Kessel und/oder in die Rauchgase getrennt Wasser und/oder Dampf eingespritzt wird, um das Oxid in mit dem Schwefeldioxid reagierendes Hydroxid umzuwandeln, und zum Schluss

c) der Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat sowie möglicherweise -sulfid enthaltende Feststoff von den Gasen abgeschiedet wird.

Die Grundidee der Erfindung ist also die, dass die in bezug auf die Schwefeldioxidabscheidung inaktiven Kalzium- und Magnesiumoxide erst in situ in den Rauchgasen mit Wasser und/oder Wasserdampf aktiviert werden, wobei sie sich in die entsprechenden Hydroxide umwandeln und mit dem Schwefeldioxid zu einem festen Sulfat/Sulfidgemisch reagieren, das dann nach physikalischen Trennungsmethoden auf wirksame Weise von den Rauchgasen abgeschiedet werden kann.

Die Förderung von pulvrigem Oxid und/oder Karbonat in den Feuerraum des Kessels erfolgt je nach Schwefelgehalt des Brennstoffes so, dass die Alkali- und/oder Erdalkalimenge nach dem Molverhältnis der Reaktionsgleichung wenigstens der Schwefelmenge entspricht, vorzugsweise aber

grösser als die für die Reaktion erforderliche Menge ist. Beim getrennten Einbringen von pulverigem Oxid und/oder Karbonat in den Feuerraum oder beim Einbringen von Oxid direkt in den Rauchgaskanal ist kein Einspeisen als Aufschlammung durch Düsen erforderlich, so dass also hierbei ein Verstopfen von Düsen und der Betrieb einer zusätzlichen Herstellungs- und Dosieranlage für die wässrige Aufschlammung vermieden werden. Das Einspeisen von Wasser und Dampf durch Düsen ist dagegen einfach und leicht zu bewerkstelligen.

Die Einföderung von Wasser oder Dampf in die Rauchgase geschieht in der Praxis bei einer Temperatur von 50–800 °C, vorzugsweise jedoch im Temperaturbereich zwischen 90 und 200 °C. Soll das Absorptionsprodukt als im wesentlichen trockenes Pulver aufheben werden, so wird nur so viel Wasser eingespritzt, dass die in der Rauchgasen enthaltene Wärmeenergie und die Reaktionswärme es zum Dampf abdünsten können, oder es wird neben der Reaktionswärme eine kleine Menge Energie von aussen in das System eingetragen.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung, die in schematischer Darstellung eine zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeignete Anlage zeigt, im einzelnen beschrieben.

In der Zeichnung ist der Kessel allgemein durch die Bezugszahl 1 bezeichnet. In den Feuerraum des Kessels 1 werden zu verbrennender schwefelhaltiger Stoff 4, im allgemeinen vorgewärmtes, sauerstoffhaltiges Gas 5 sowie Kalzium- und/oder Magnesiumoxid 6' und/oder -karbonat 6 vorzugsweise in einem Überschuss in bezug auf das im Feuerraum entstandene Schwefeldioxidgas eingefördert. Mit dem Begriff «Überschuss» ist in diesem Zusammenhang gemeint, dass die Menge des im Kalzium- und/oder Magnesiumoxid und/oder -karbonat enthaltenen Kalziums, Magnesiums oder Kalziums und Magnesiums grösser ist als in der Theorie gemäss Reaktionsgleichung zum Reagieren mit sämtlichem in den Feuerraum eingeförderten Schwefel erforderlich wäre.

Das in den Kessel eingebrachte Hydroxid wird zunächst im Kessel zu Oxid dehydratisiert. Das Oxid wiederum vermag mit dem Schwefeldioxid unter Bildung von zunächst Sulfit und durch anschliessende Oxydation dann von Sulfat zu reagieren. Wegen der kurzen Verweilzeit im Kessel reagiert bei für die Umsetzung ausreichend hoher Temperatur nur ein Teil des Oxids mit dem Schwefeldioxid, weshalb über den Rauchgaskanal 7 aus dem Kessel-Feuerraum Verbrennungsrückstände sowie Wasserdampf enthaltende kalzium- und/oder magnesiumoxidhaltige Rauchgase 8 abgehen, die noch unabsorbiertes Schwefeldioxid enthalten.

Die Rauchgase haben in der Praxis eine so niedrige Temperatur, dass die Reaktion zwischen Kalzium- und/oder Magnesiumoxid und dem Schwefeldioxid nur vergleichsweise schwach verläuft, und die Oxide können unter diesen Gegebenheiten im Hinblick auf die Schwefelabscheidung als inaktiv gelten. Mit Sinken der Rauchgastemperatur können die Oxide mit dem in den Rauchgasen vorhandenen Wasserdampf wieder zurück zu Hydroxid reagieren. Es ist somit vorteilhafter, das pulverige Hydroxid direkt in den Rauchgaskanal 7 oder in den sich daran anschliessenden Reaktor 2 einzutragen. Mit den Rauchgasen kann ausserdem im Wärmetauscher 12 in den Kessel 1 einzublasende Luft 5 vorgewärmt werden.

Die aus dem Feuerraum des Kessels 1 kommenden kalzium- und/oder magnesiumoxid- sowie eventuell -hydroxidhaltigen, Schwefeldioxid enthaltenden Rauchgase werden danach in den Reaktor geleitet, der allgemein durch die Bezugszahl 2 bezeichnet ist. Zur Aktivierung des Oxids und/oder Hydroxids wird jedoch im Reaktor 2 in die Rauchgase

Wasser oder mehr Wasserdampf eingetragen, das/der mit dem Kalzium- und/oder Magnesiumoxid unter Bildung entsprechenden Hydroxids und unter Aktivierung des letzteren und des in den Rauchgasen evtl. schon enthaltenen Hydroxids reagiert. Das Hydroxid wiederum reagiert mit dem in den Rauchgasen 8 noch vorhandenen Schwefeldioxid unter Bildung entsprechenden Sulfits, das unter Anwesenheit von Sauerstoff zumindest teilweise zu entsprechendem Sulfat oxydiert wird. Die Menge des in den Reaktor 2 eingetragenen Wassers 9 wird so gering gehalten, dass die in den Rauchgasen 8 enthaltene Wärme zu ihrer Verdunstung ausreicht. Dabei kann dann das im wesentlichen trockene, pulverige Reaktionsprodukt gleich dem übrigen Staub im herkömmlichen Staubabscheider 3 abgeschieden werden, von wo die Rauchgase in den Schornstein 13 geleitet werden, während der abgeschiedene Staub 12 einer eventuellen Weiterbehandlung zugeführt wird.

Die Zugabereihenfolge von Wasser und Hydroxid ist in keiner Beziehung kritisch; so kann zum Beispiel Wasser oder Dampf in den Kessel und pulveriges Hydroxid erst hinter dem Kessel entweder in den Rauchgaskanal oder in den sich daran anschliessenden Reaktor eingebracht werden.

Als zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens sei genannt, dass dieses Verfahren auf Kessel mit jeder beliebigen Feuerungsanlage angewandt werden kann. Die Kesselgrösse bildet keinen begrenzenden Faktor, und das Kalzium- und/oder Magnesiumhydroxid braucht im Feuerraum nicht umgewälzt zu werden, wobei man teure Umlaufbett-Lösungen mit ihren schwierigen Umwälzvorrichtungen und gleichzeitig die bei der Umlaufbett-Lösung als Nachteil in Erscheinung tretenden zusätzlichen, aus ihren Funktionsprinzip resultierenden Staubmengen und deren Abscheidung vermeidet. Im Vergleich zum bereits bekannten Spray-Verfahren gestaltet sich das Eintragen von Wasser oder Dampf in den Reaktor 2 erheblich einfacher und leichter als das Arbeiten mit der die Düsen verstopfenden und schwer zu mischenden Aufschlammung.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

In einem Kohlenstaubfeuerungskessel, Leistung 600 MW, werden bei voller Kapazitätsauslastung pro Stunde 70 t Kohle verfeuert, die einen Schwefelgehalt von 1,4% hat. Verbrennungsluft wird in einem solchen Überschuss zugeführt, dass der Sauerstoffgehalt der Rauchgase 4% beträgt.

Kalziumhydroxid mit einem Kalziumhydroxidgehalt von 90% wird in einem gewissen variierenden Verhältnis zur mit dem Brennstoff in den Kessel eingetragenen Schwefelmenge in den Kessel eingebracht. Die theoretische Äquivalentmenge beträgt etwa 2,5 t/h des besagten Kalziumhydroxids.

In die Rauchgase werden entweder im Rauchgaskanal oder in einem separaten sich daran anschliessenden Reaktor Kalziumhydroxid und Wasser und/oder Dampf eingetragen.

Energiewirtschaftlich gestaltet es sich am günstigsten, die Rauchgasfeuchte durch Einsprühen von Wasser in die Rauchgase nach Passieren aller Heizflächen in einem separaten Reaktor zu erhöhen.

Mit der Zunahme der Rauchgasfeuchte wird das Kalziumhydroxid hochreaktiv und reagiert rasch mit den in den Rauchgasen enthaltenen Schwefeloxiden. Je feuchter die Rauchgase beim Abgang sind, umso effektiver wird das Schwefeldioxid aus den Rauchgasen abgeschieden. Energie wirtschaftlich gesehen ist es jedoch von Vorteil so zu arbeiten, dass die bei den chemischen Reaktionen freigesetzte Wärme zum Verdunsten der zugesetzten Wassermenge ausreicht. Soll die Endtemperatur der Rauchgase erhöht wer-

den, so erfolgt dies durch Zufuhr externer Wärme oder durch einen warmen Rauchgasstrom.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst, aus der hervorgeht, wieviel Prozent des Schwefeldioxids mit verschiedenen grossen Mengen gemäss der Erfindung in den Kessel eingebrachtem Kalziumhydroxid aus den Rauchgasen abgeschieden wurden. Die Kalziumhydroxidmenge ist als Molverhältnis aus dem Kalziumgehalt des eingebrachten pulverigen Kalziumhydroxids und dem Schwefelgehalt des in den Kessel eingebrachten Brennstoffs angegeben. Die Rauchgastemperaturen wurden unmittelbar vor der Wasser- oder Dampfeintragsstelle gemessen, ausgenommen 800 °C, wobei das Wasser oder der Dampf direkt in den Kessel eingetragen wurde.

Ca/S	Rauchgas- ^{B)} temperatur ₂	Rauchgas-temperatur	SO ₂ -Reduktion
0,48	800 °C ^{A)}	108 °C	42%
0,52	50 °C	65 °C	56%
1,52	202 °C	74 °C	77%
1,56	90 °C	68 °C	82%
2,20	200 °C	72 °C	87%
2,22	120 °C	62 °C	96%
2,3	110 °C	68 °C	93%
2,5	90 °C	66 °C	97%
4,1	800 °C	110 °C	72%
4,0	120 °C	68 °C	98%

A) Eintrag von Wasser oder Dampf in den Kessel

B) Unmittelbar vor der Wassereintragsstelle

Beispiel 2

In einen Kessel wie in Beispiel 1 wird unter entsprechenden Betriebsverhältnissen Kalzium-Magnesiumhydroxid, das 45% Kalziumhydroxid, 45% Magnesiumhydroxid und 10% Verunreinigungen enthält, eingetragen. Das Kalzium-Magnesiumhydroxid und das Wasser und/oder der Dampf werden entweder im Kessel oder in einem dem Kessel nachgeschalteten separaten Reaktor in die Rauchgase eingetragen.

Infolge der Feuchtigkeitzunahme wird insbesondere das Kalziumhydroxid hochreaktiv und reagiert rasch mit den in den Rauchgasen enthaltenen Schwefeloxiden. Beträgt das Molverhältnis des im Kalziumhydroxid enthaltenen Kalziums zu Schwefel wenigstens 1, so erfolgt die Umsetzung hauptsächlich zwischen dem Kalziumhydroxid und den Schwefeloxiden, während das Magnesiumhydroxid als diesbezüglich langsamerer Stoff die Reaktionszone im wesentlichen als solches passiert.

Wird das Kalzium-Magnesiumhydroxid in die heissen Rauchgase eingetragen, so kann die Folge davon ein Zerfallen des Magnesiumhydroxids in Magnesiumoxid und Wasser oder ein Zerfallen des gesamten Kalzium-Magnesiumhydroxids zu Kalziumoxid und Magnesiumoxid und Wasser sein. Jedes der beiden Oxide kann hierbei als solches mit den Schwefeloxiden reagieren und mit Abkühlung der Rauchgase und Zunahme der Feuchte erneut Hydroxid bilden, das dann mit den Schwefeloxiden weiterreagiert. Beträgt das Molverhältnis des Kalziums zum Schwefel wenigstens 1, so entsprechen die Reaktionsergebnisse und Verhältnisse infolge des schnelleren Reaktionsvermögens des Kalziums im wesentlichen den in Tabelle 1 zusammengestellten Werten.

35

40

45

50

55

60

65

