



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 409 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 108/91

(22) Anmeldetag: 18. 1.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1995

(45) Ausgabetag: 27.12.1995

(51) Int.Cl.⁶ : **B01D 53/48**
B01D 53/75, 53/96,
//(B01D 115/24, 155:00),
(B01D 157/00, 173:00)

(30) Priorität:

18. 1.1990 JP 8586/1990 beansprucht.
21. 2.1990 JP 38340/1990 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

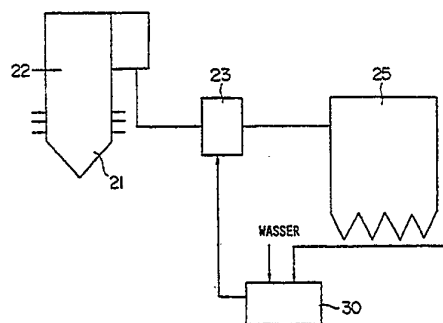
DE 3139553A DE 3232077A GB 2107207A

(73) Patentinhaber:

MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA
TOKYO (JP).

(54) VERFAHREN ZUR FEUERSTÄTTENINTERNEN ENTSCHEFELUNG

(57) Verfahren zur feuerstätteninternen Entschwefelung von Verbrennungsgas einer Feuerstätte (21), welches Verfahren das Einführen eines im wesentlichen aus Kalziumcarbonat bestehenden Entschwefelungsmaterials in die Feuerstätte (21), um eine primäre, trockene Entschwefelung des Verbrennungsgases herbeizuführen, das Abtrennen von im abgeführten Verbrennungsgas enthaltenen Teilchen einschließlich des mitgerissenen Entschwefelungsmaterials durch einen Staubabscheider (25), das Mischen der so abgetrennten Teilchen mit einer geeigneten Menge an Wasser unter Verwendung einer Naßmühle (30) zur Bereitung einer Aufschlämmung aus fein zerteilten Teilchen, und das Einsprühen dieser Aufschlämmung in das Abgas nach der primären Entschwefelung, um eine sekundäre Naß-Entschwefelung herbeizuführen, umfaßt.



AT 400 409 B

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur feuerstätteninternen Entschwefelung, welche bei Kesseln für industrielle und gewerbliche Zwecke, bei Feuerstätten für metallurgische, chemische und andere industrielle Zwecke, usw. anwendbar ist.

Bei der bisherigen Praxis der Entschwefelung von Verbrennungsgasen von Feuerstätten ist die Verwendung von Kalkstein weit verbreitet, wobei verschiedene Formen der Anwendung von Kalkstein geübt werden, wie eine Entschwefelung in der Feuerstätte (feuerstätteninterne Entschwefelung) durch direktes Einführen von Kalkstein in die Verbrennungskammer der Feuerstätte, eine Entschwefelung durch Inberührungbringen der Abgase mit einer alkalischen Aufschlämmung, welche Kalksteinmehl enthält, um Schwefeldioxid usw. durch die Aufschlämmung über eine Gas/Flüssigkeitsreaktion zu absorbieren und dabei den Kalk in Gips umzuwandeln (Kalk-Gips-Entschwefelung), und eine Technik, bei der eine alkalische Aufschlämmung von Kalkstein usw. in das Abgas gesprüht wird, um SO_x aus dem Abgas in die Aufschlämmungströpfchen zu absorbieren, aus denen Wasser während der Berührung mit dem Abgas verdampft wird, wobei die Feststoffkomponente am Staubabscheider zusammen mit der Flugasche gesammelt wird (halb-trockene Entschwefelung).

Während die feuerstätteninterne Entschwefelung einfache und billige Installationen benützt und ohne Schwierigkeiten arbeitet, erreicht sie nur eine geringe Entschwefelungswirkung. Die Kalk-Gips-Entschwefelung kann ein höheres Ausmaß an Entschwefelung erreichen, benützt aber komplizierte und teure Installationen. Die halb-trockene Technik erfordert ein hohes Verhältnis an Kalk, nämlich CaO oder Ca(OH)_2 .

So sieht die DE-OS 3 232 077 zwar eine Beigabe eines Absorptionsmittels zum Brennstoff, eine Abscheidung von Feststoffpartikeln aus dem Abgas und eine darauffolgende Naßentschwefelung des Abgases vor, wobei die genannten Feststoffpartikel zumindest teilweise als Absorptionsmittel bei der Naßentschwefelung eingesetzt werden, aber es sind dabei spezielle Charakteristika erforderlich.

Das Entschwefelungsverfahren nach der DE-OS 3 139 553, welches speziell auf eine Wirbelschichtverbrennung des Brennstoffes abgestimmt ist, sieht kein Pulverisieren bzw. Vermahlen des aus dem Wirbelschichtbett ausgetragenen Teilchenmaterials vor, und es gibt auch die GB-PS 2 107 207 keine Anweisung vom Wirbelschichtbett kommende Partikel einer Vermahlung zu unterziehen.

Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der früheren Techniken, wie sie vorstehend erläutert sind, zu beheben.

Der Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur feuerstätteninternen Entschwefelung von Verbrennungsgas einer Feuerstätte, welches Verfahren das Einführen eines im wesentlichen aus Kalziumcarbonat bestehenden Entschwefelungsmaterials in die Feuerstätte, um eine primäre, trockene Entschwefelung des Verbrennungsgases herbeizuführen, das Abtrennen von im abgeführten Verbrennungsgas enthaltenen Teilchen einschließlich des mitgerissenen Entschwefelungsmaterials durch einen Staubabscheider, das Mischen der so abgetrennten Teilchen mit einer geeigneten Menge an Wasser unter Verwendung einer Naßmühle zur Bereitung einer Aufschlämmung aus fein zerteilten Teilchen, und das Einsprühen dieser Aufschlämmung in das Abgas nach der primären Entschwefelung, um eine sekundäre Naß-Entschwefelung herbeizuführen, umfaßt.

In den meisten Fällen wird Kalksteinmehl als Entschwefelungsmaterial angewendet.

Somit wird ein einfaches und kostengünstiges Entschwefelungssystem geschaffen, welches einen hohen Wirkungsgrad erzielen läßt, ohne die Anwendung von ungelöschtem Kalk (CaO) oder gelöschtem Kalk (Ca(OH)_2), zu erfordern, wie bei den üblichen halb-trockenen Entschwefelungen.

Die Teilchen des Entschwefelungsmaterials, d.h. Kalksteinmehl, liegen hauptsächlich als CaO vor, nachdem es aus der Feuerstätte vom Abgas getragen abgeführt worden ist, und sind durch eine Hautschicht aus CaSO_3 , CaSO_4 usw., welche durch Reaktion mit SO_x gebildet ist, oder mit einer gebrannten inaktiven matten Schicht bedeckt. Durch das forcierte Naßmahlen wird die Hautschicht der CaO -Teilchen entfernt und eine frische reaktive Oberfläche freigelegt, so daß die Entschwefelungsreaktion zusammen mit dem Effekt der Vergrößerung der Kontaktfläche der Teilchen mit dem SO_x -enthaltenen Gas durch die Zerkleinerung der Teilchen sehr erleichtert wird.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung weiter erläutert. In der Zeichnung zeigt Fig. 1 ein Fließschema einer allgemeinen Ausführungsform der Erfindung; Fig. 2 zeigt ein Fließschema eines wesentlichen Abschnittes einer Ausführungsform der Erfindung; Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Naßmühle, welche zum Einsatz im Rahmen der Erfindung vorgesehen ist, in einem axialen Schnitt; Fig. 4 ist ein Diagramm, welches den Zusammenhang zwischen der Entschwefelungsrate und der Menge an Entschwefelungsmaterial zeigt.

Beispiel 1

Es wird nachstehend die Erfindung anhand einer allgemeinen Ausführungsform unter Bezugnahme auf Fig. 1 konkret beschrieben.

Wie in Fig. 1 dargestellt ist, wird Kalksteinmehl als Entschwefelungsmaterial in die Verbrennungskammer 1 eines Kessels an einem Kalkzufuhreinlaß 2 eingeführt, um eine primäre trockene feuerstätteninterne Entschwefelung herbeizuführen. Das vom Kesselraum 1 abgeführte Abgas fließt durch ein Abzugsrohr 3 und erreicht eine Naß-Entschwefelungskammer 4, welche ähnlich einem Sprühtrockner ausgebildet ist. In dieser Naß-Entschwefelungskammer 4 wird durch eine Aufschlammungssprühdüse 10 eine Aufschlammung aus Entschwefelungsmaterial in das fließende Abgas gesprüht, um eine sekundäre Entschwefelung auf Naßbasis herbeizuführen. Das Abgas, welches die Entschwefelungskammer 4 verlassen hat, wird in einen Staubabscheider 5 geleitet, wo die mit dem Abgas mitgerissenen Teilchen entfernt werden, und es wird das Abgas zum Schornstein (nicht dargestellt) geleitet.

Ein Teil der gesammelten Teilchen, nachstehend als Asche bezeichnet, wird zu einem Aschenrückführungssystem 7 rückgeführt, und der Rest der Asche wird durch ein Aschenabführungssystem 6, wie z.B. einem Aschensilo (nicht dargestellt), abgeführt. Im Aschenrückführungssystem 7 wird die Asche mit einer geeigneten Menge an Wasser vermischt, um eine Aufschlammung zu bereiten.

Die Asche enthält einen beträchtlichen Anteil an nicht reagiertem Kalk, der größtenteils in CaO umgewandelt worden ist, das in der sekundären Naß-Entschwefelung als Aufschlammung verwendet wird, und zusätzlich Flugasche, die von der Verbrennung von Kohlenbrennstoff stammt und auch etwas verfügbares CaO enthält, welches zur sekundären Naß-Entschwefelung beitragen kann.

Die Aufschlammung wird einmal in einem Aufschlammungstank 8 gelagert, von wo sie der Aufschlammungssprühdüse 10 auf der Naß-Entschwefelungskammer 4 durch eine Aufschlammungspumpe 9 zugeführt wird. Es ist möglich, die Enthalpie des Abgases, welches vom Staubabscheiderauslaß 11 abfließt, unter Verwendung eines Wärmeaustauschers zu nützen, um zur Energieersparnis beizutragen.

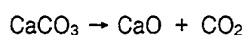
Bei dieser Ausführung nach Beispiel 1 wird die primäre feuerstätteninterne Entschwefelung und die sekundäre Naß-Entschwefelung im Abgas in Kombination erzielt, wobei der Kalkstein (CaCO_3), der für die primäre feuerstätteninterne Entschwefelung verwendet wird, in der Verbrennungskammer zu ungelöschtem Kalk (CaO) pyrolysiert wird. Der so gebildete ungelöschte Kalk kann wirkungsvoll in der trockenen feuerstätteninternen Entschwefelung genutzt werden. Es wird aber ein beträchtlicher Anteil des für die trockene feuerstätteninterne Entschwefelung aufgewendeten Kalkes unreaigiert bleiben, nachdem er durch das Verbrennungsgas aus der Feuerstätte ausgetragen worden ist. Dieser unreaigierte Anteil des Kalkes wird daher, indem er mit Wasser aufgeschlämmt wird, um ihn in gelöschten Kalk (Ca(OH)_2) zu überführen, der vorliegenden Erfindung gemäß wirkungsvoll für die Naß-Entschwefelung verwendet.

Durch Einstellen des Anteils der abgeschiedenen Asche, der der Rückführung für die Bereitung der Kalksuspension zugeführt wird, kann eine Steuerung des Entschwefelungswirkungsgrades erzielt werden. Wenn ein elektrostatischer Staubabscheider verwendet wird, kann eine solche Einstellung der Rückführungsrate durch Steuerung der elektrostatischen Aufladung der Teilchen an der Seite der Rückführung und an der Seite des Abführens ausgeführt werden.

Wie vorstehend beschrieben wird erreicht, daß die sekundäre Naß-Entschwefelung im Abgas durch Verwendung des verbliebenen CaO ausgeführt wird, welches in der im Staubabscheider gesammelten Asche verblieben ist, indem aus der Asche eine Aufschlammung bereitet wird, und diese in das Abgas gesprüht wird. So wird die Ausnutzungsrates des Ausgangs-Kalksteins erhöht und zusätzlich durch die sekundäre Naß-Entschwefelung durch Suspensionssprühen eine sehr wirkungsvolle Entschwefelung erreicht, zusammen mit dem Vorteil einer Ersparnis beim Verbrauch an Kalkstein. Es ist dabei möglich, ohne Zufuhr von ungelöschtem Kalk oder gelöschtem Kalk, wie bei der üblichen halbtrockenen Entschwefelung, auszukommen, und es wird ein hochwirksames und einfaches Entschwefelungssystem mit geringen Betriebskosten geschaffen.

50 Beispiel 2

Dieses Beispiel entspricht einem in Fig. 2 dargestellten Entschwefelungssystem. Wie in Fig. 2 dargestellt, wird die feuerstätteninterne Entschwefelung auch durch Zufuhr von Kalkstein-Entschwefelungsmaterial zur Kesselfeuerung 21 bei einem Kalkzufuhreinlaß 22 ausgeführt, der in der Nähe des Verbrennungsgasauslasses (wo eine Gastemperatur von ungefähr 1000° herrscht) der Feuerung 21 angeordnet ist. Hier läuft die feuerstätteninterne Entschwefelungsreaktion nach den Reaktionsschemata:





ab.

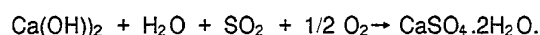
Die Flugasche, welche die zugeführten Kalkteilchen enthält, wird im Staubabscheider 25, der in der Abgasleitung angeordnet ist, gesammelt. Die Flugasche enthält die Kohlenasche vom Kohlenbrennstoff zusammen mit dem Reaktionsprodukt CaSO_4 und eine beträchtliche Menge an unreaktiertem CaO . Dieser unreaktierte Anteil des Kalks wird wirkungsvoll genützt, indem er aufgeschlämmt wird und die entstandene Aufschlämmung in die Naß-Entschwefelungskammer 23 eingesprüht wird.

Die Aufschlämmung der Asche wird unter Einsatz einer Naßmühle 30 bereit, um die Teilchen in der Aufschlämmungssuspension weiter zu zerteilen. Die Naßmühle 30 ist vom zylindrischen, horizontalen Typ, wie in Fig. 3 dargestellt ist. Ein Teil der gesammelten Asche wird von einem ersten Zufuhreinlaß 31 aus, der an einem Ende einer zylindrischen Schneckenzufuhreinrichtung 32 coaxial zur Mühle 30 angeordnet ist, in die Mitte 30 eingeführt, während die Schnecke angetrieben wird. Gleichzeitig wird die Mühle 30 von einem Wassereinlaß 34 aus mit Wasser gespeist, und die Asche wird mit Wasser in einer Niederkonsistenz-Mahlkammer 33 gemischt. Das Mahlen der eingefüllten Teilchen ist ein gewöhnlicher Vorgang und wird hier nicht beschrieben. Die hier vorliegende Mischung hat eine verhältnismäßig geringe Dicke, und diese niedrigkonsistente Aufschlämmung wandert durch eine perforierte Trennungsplatte 35 und wird in einer Speicherkammer 36 gespeichert. Die in der Speicherkammer 36 gespeicherte niedrigkonsistente Aufschlämmung wird durch ein Transferrohr 38 mittels einer Hebeplatte 37 in eine Hochkonsistenzmahlkammer 39 eingeführt. In diese Hochkonsistenzmahlkammer 39 wird eine gewisse einstellbare Menge der Asche von einem zweiten Zufuhreinlaß 40 durch eine weitere Schnecken Speiseeinrichtung 41 eingeführt, und die Aufschlämmungsteilchen werden in der Hochkonsistenzmahlkammer 39 einem Mahlvorgang unterworfen. Auch hier findet ein gewöhnlicher Mahlvorgang statt, und es wird von einer Erläuterung desselben abgesehen. Die so gebildete hochkonsistente Aufschlämmung wird durch eine perforierte Trennplatte 42 in eine Aufschlämmungsabflußkammer 43 überführt und von dieser durch viele Auslauföffnungen, welche am ganzen Umfang der Auslaufkammer 43 angeordnet sind, und durch einen Sammelauflaß 44, der auch als Spritzschutz dient, abgeführt. Die Aufschlämmung wird der Sprüheinrichtung 23 (Fig. 2) zugeführt.

So schafft die Verfahrensweise nach Beispiel 2 eine wirkungsvolle Entschwefelung durch Entfernen der Hautschicht der Kalkteilchen und Freilegen neuer reaktiver Oberflächen zusammen mit der Vergrößerung der Oberfläche der Teilchen, die mit dem SO_x -enthaltenden Gas in Berührung kommt, durch die Zerkleinerung der Teilchen durch Mahlen.

Fig. 4 zeigt die beträchtliche Zunahme der Entschwefelungsrate durch das Einführen des Mahlens der Ascheteilchen. Die Kurven für die Veränderung des Ca/S -Molverhältnisses zeigen, daß die in einer Naßmühle gemahlene Aufschlämmung SO_x wirkungsvoller absorbieren kann als die nicht gemahlene.

Die so gemahlene Aufschlämmung wird in das Abgas eingeführt, indem sie durch eine Düse in der Sprüheinrichtung 23 versprüht wird. Hier findet die folgende Reaktion statt:



Wie früher erläutert, findet die Reaktion von ungelöschtem Kalk mit Schwefeldioxid an der Trennfläche von Feststoff und Gas statt. Die Teilchen des ungelöschten Kalks im Abgas werden mit einer Schicht von CaSO_3 oder CaSO_4 bedeckt, und das CaO im Inneren der Teilchen kann nicht mehr mit dem SO_x -enthaltenden Gas in Berührung gebracht werden und verbleibt unreaktiert darin.

Die wirkungsvolle Entschwefelung durch den Einsatz einer naß gemahlene Aufschlämmung kann auf die Wirkung des Abschälens der Hautschicht der Kalkteilchen zurückgehen. Wenn die Aufschlämmung, ohne in der Naßmühle gemahlen worden zu sein, in das Abgas (Gastemperatur = ca. 150°C) gesprüht wird, ergibt sich eine niedrigere Rate der Entschwefelung (Fig. 4).

Beispiel 2 zeigt, daß die Entschwefelungsrate durch Einführen des Naßmahlens der Aufschlämmung der Staubabscheiderasche beträchtlich erhöht worden ist, was auf das Abschälen der Hautschicht der Kalkteilchen und auf die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Teilchen rückführbar erscheint.

Patentansprüche

1. Verfahren zur feuerstätteninternen Entschwefelung von Verbrennungsgas einer Feuerstätte, welches Verfahren das Einführen eines im wesentlichen aus Kalziumcarbonat bestehenden Entschwefelungsmaterials in die Feuerstätte, um eine primäre, trockene Entschwefelung des Verbrennungsgases herbeizuführen, das Abtrennen von im abgeführten Verbrennungsgas enthaltenen Teilchen einschließlich des mitgerissenen Entschwefelungsmaterials durch einen Staubabscheider, das Mischen der so abgetrenn-

AT 400 409 B

ten Teilchen mit einer geeigneten Menge an Wasser unter Verwendung einer Naßmühle zur Bereitung einer Aufschlämmung aus fein zerteilten Teilchen, und das Einsprühen dieser Aufschlämmung in das Abgas nach der primären Entschwefelung, um eine sekundäre Naß-Entschwefelung herbeizuführen, umfaßt.

5

Hiezu 4 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

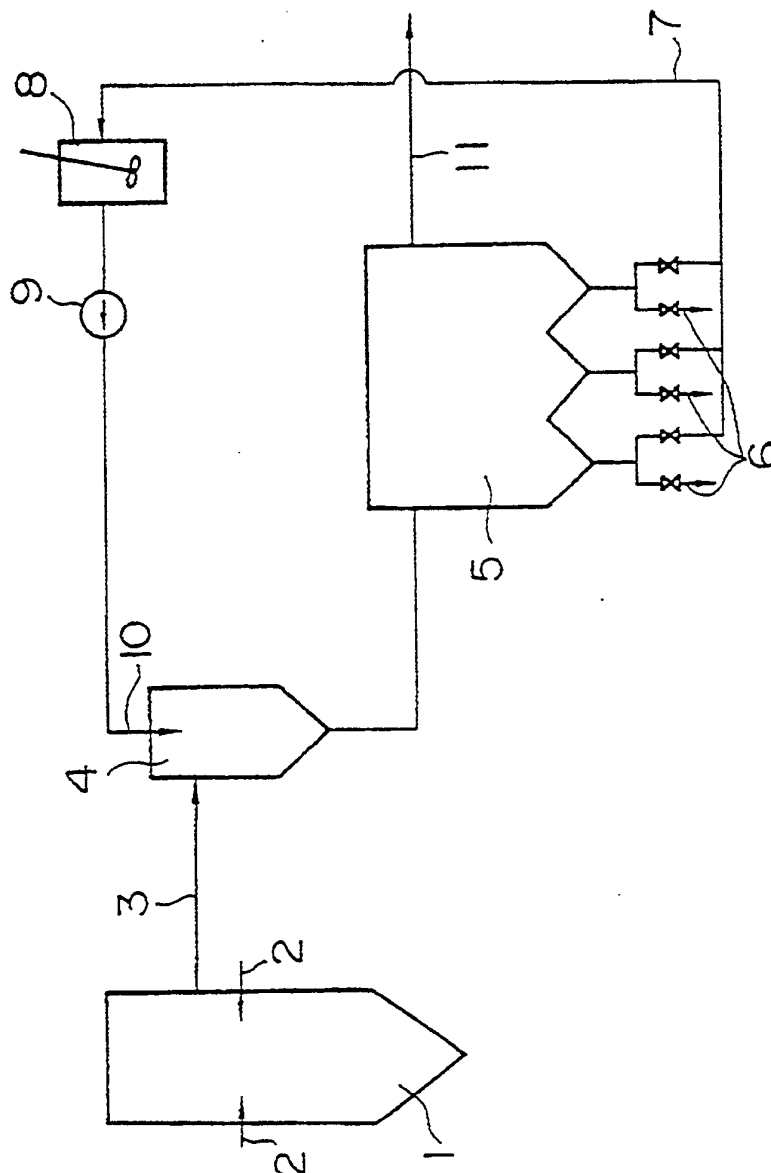


FIG. 2

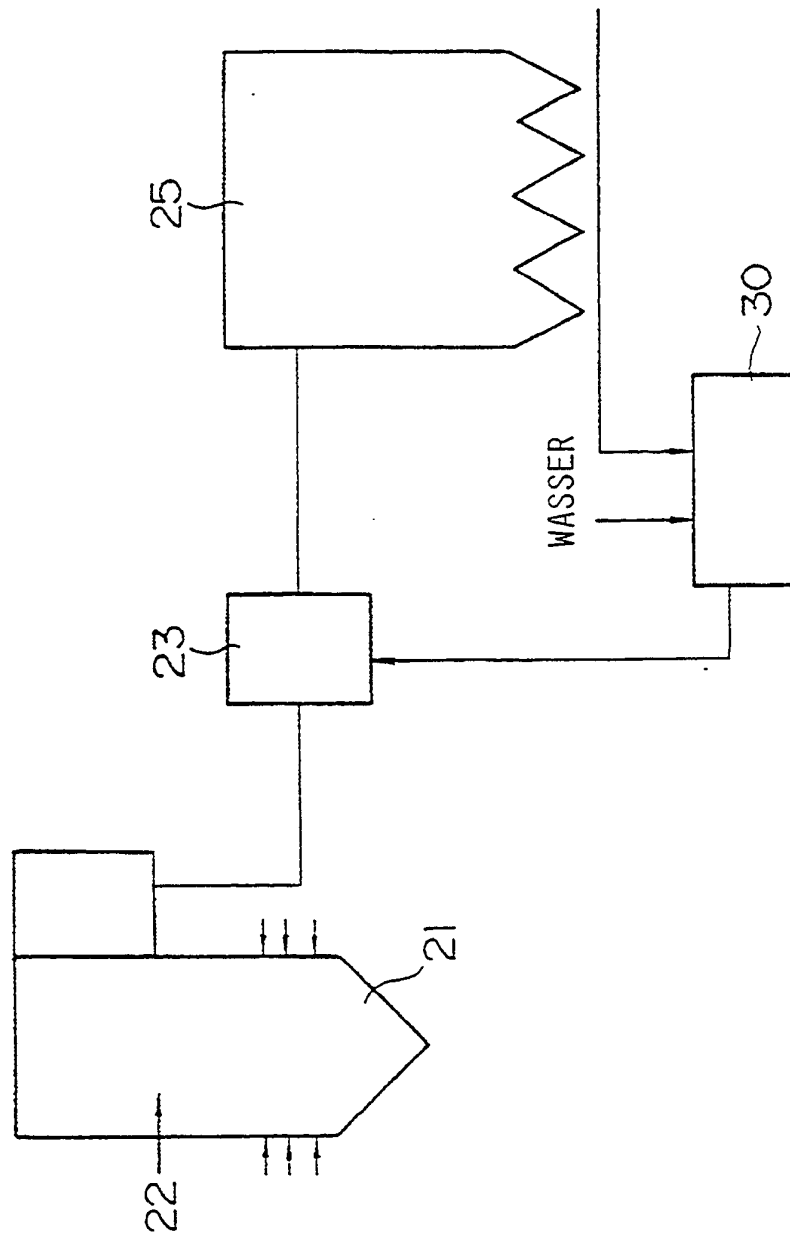


FIG. 3

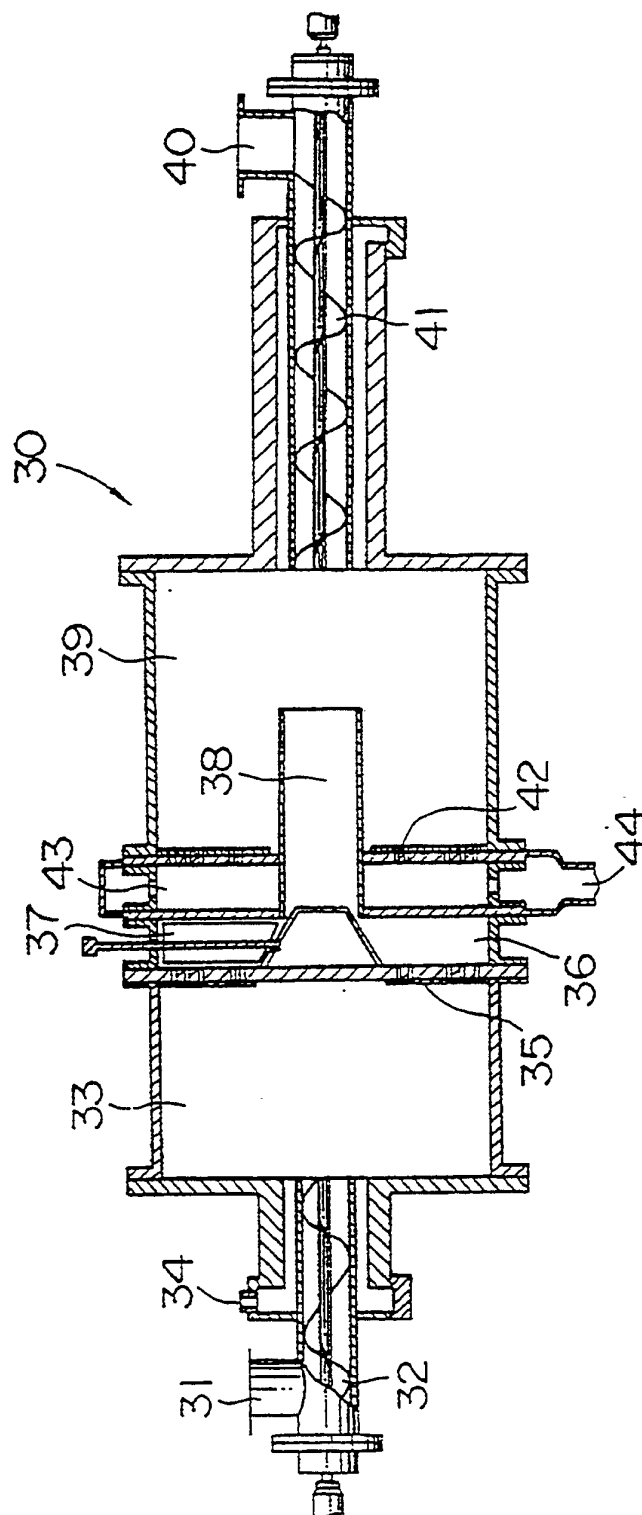


FIG. 4

