

## Verfahrenstechnische Anforderungen und deren maschinenbauliche Umsetzungen in einem Kreisprozeß

Romann, M., Klemp, E.

Ein gängiges Prinzip in der Verfahrenstechnik ist es, nicht umgesetzte Reaktanden aus dem entstandenen Stoffgemisch abzutrennen, zurückzuführen und sie erneut der Reaktion zuzuführen. Diese Schritte sind an einer trockenen Niedertemperaturentschwefelung einzuführen, da das feste Sorbens bei einem einmaligen Durchlauf durch den Entschwefelungsreaktor nicht vollständig umgesetzt wird. Anhand dieser Entschwefelungsreaktion wird gezeigt, welche Anforderungen die mechanische Verfahrenstechnik an den Maschinenbau stellt und welche Lösungsansätze hierzu verfolgt werden.

It is a well known principle in chemical process engineering to gain back unreacted materials from the products in order to give them back again into the reactor. This principle has to be installed in a process of low-temperature desulphurisation because a single flow of the solid absorbent through the reaction chamber is not sufficient for a complete reaction. The example of this reaction shows the special requirements for the handling of solids and possible solutions by mechanical engineering.

### 1 Entschwefelung - Reaktionsbedingungen und -partner

Der Prozeß der Niedertemperaturentschwefelung wurde am Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik entwickelt. Zur Erprobung optimaler Reaktionsbedingungen zwischen dem gasförmigen Schwefeldioxid und den festen, calciumhaltigen Sorbentien  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CaO}$  steht eine Technikanlage zur Verfügung, die eine Verbrennungsleistung von 30 kW aufweist und einen Abgasvolumenstrom von ca.  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  bereitstellt. Die Anlage liefert aus der Erdgasverbrennung ein Abgas, dessen physikalische und chemische Eigenschaften wie Temperatur, relative Feuchte und der Schwefeldioxidgehalt eingestellt werden können. Die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bleiben weitgehend unverändert. Die Anlage arbeitet

automatisch und hält die Reaktionsbedingungen über der Zeit konstant.

Die typischen Reaktionsbedingungen, unter denen eine trockene Niedertemperaturentschwefelung gute Ergebnisse liefert, sind eine Temperatur zwischen  $30^\circ$  und  $70^\circ \text{ C}$  und eine relative Feuchte oberhalb 70% nahezu bis zum Taupunkt, der jedoch keinesfalls überschritten werden darf. Die Eingangskonzentration des Schwefeldioxids für die Entschwefelungsreaktion beträgt 1000 bis 4000 ppm.

Von besonderer Bedeutung für die Entschwefelungsreaktion ist die relative Feuchte des Abgases, da trockenes Schwefeldioxid praktisch nicht mit Calciumoxid, bzw. -hydroxid reagiert. In Gegenwart von Wasser bildet Schwefeldioxid schweflige Säure und Calciumoxid bzw. -hydroxid gehen an der Partikeloberfläche zu kleinen Teilen in Lösung. An der Oberfläche der Sorbenspartikel findet eine Säure-Base Reaktion statt, bei der über die Zwischenstufe mit Wasser zunächst Calciumsulfit und unter Sauerstoffaufnahme Calciumsulfat (Gips) entsteht. Mit fortschreitender Reaktion blockieren die Reaktionsprodukte mehr und mehr den Stoffumsatz, so daß keine quantitative Umsetzung des Sorbens eintritt. Innerhalb größerer Partikel verbleibt ein nicht umgesetzter Kern aus Calciumoxid oder -hydroxid. Erst bei überstöchiometrischem Einsatz des Sorbens führt die Entschwefelung zu Konzentrationen von Schwefeldioxid im Abgas, die den Verordnungen zur Luftreinhaltung entsprechen.

### 2 Recycling: Stofffluß im Kreis

Eine einfache Umsetzung des Sorbens mit dem Schwefeldioxid des Abgases bedeutet den verfahrenstechnisch geringsten Aufwand, führt jedoch nur bei stark überstöchiometrischem Einsatz des Sorbens zu einer ausreichenden Entschwefelung des Abgases. Zur Verminderung der aufzuwendenden Kosten für zusätzliche Chemikalien des Verfahrens

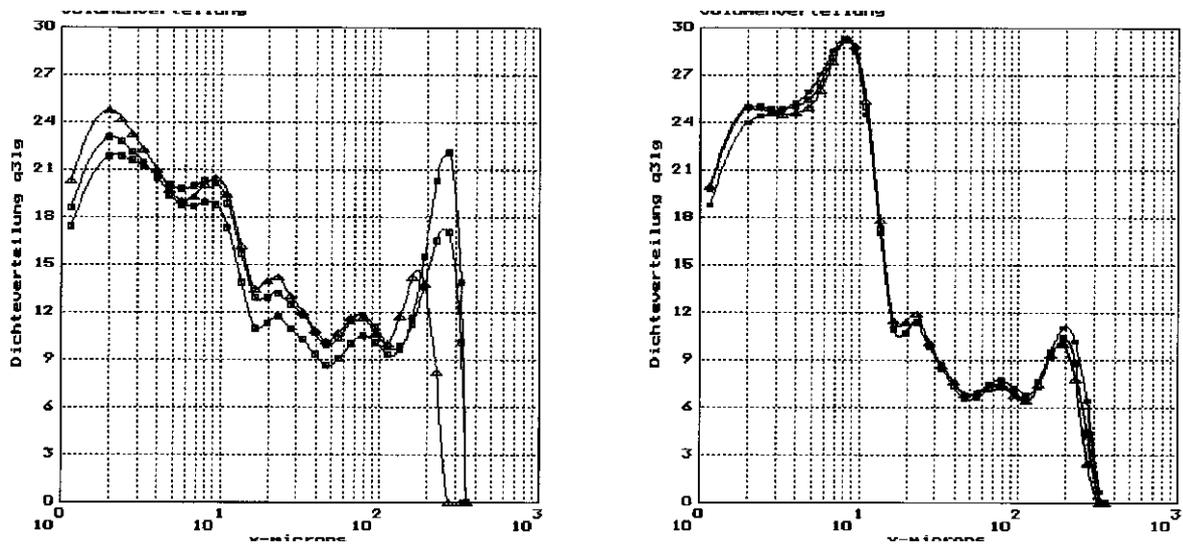
ist es daher sinnvoll, das nicht ausreagierte Sorbens zurückzugewinnen, es aufzubereiten und es erneut zur Reaktion zu bringen. Zu diesem Zweck ist der Feststoff aus dem Abgasstrom zu entnehmen, ausreagiertes Sorbens von nicht reagiertem zu trennen und zu verwerfen und das nur teilreagierte Material nach dessen Aufbereitung der Reaktion erneut zuzuführen.

## 2.1 Einbringen des Feststoffs

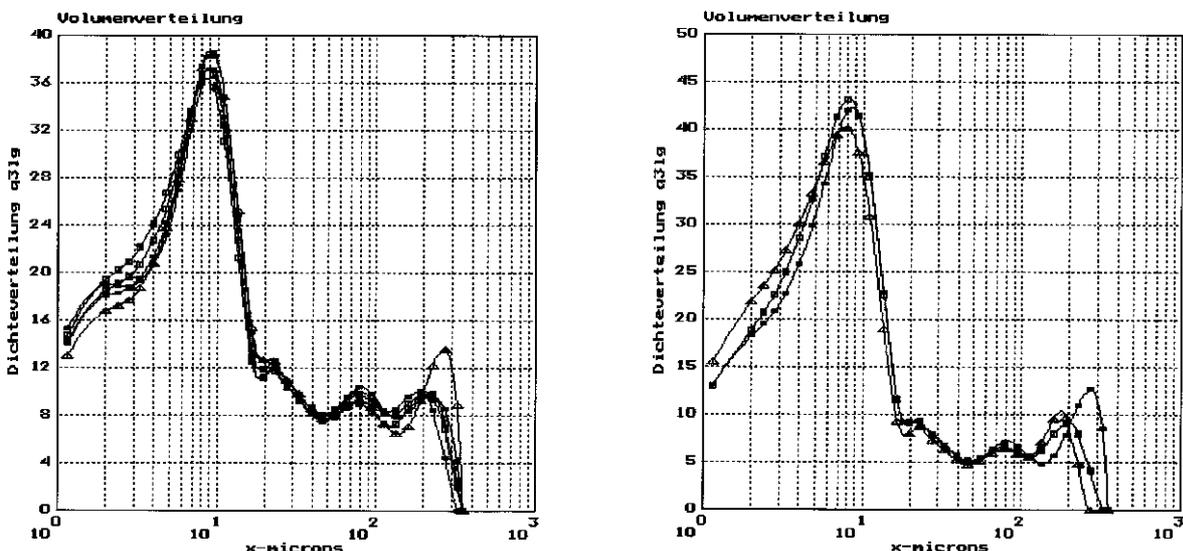
Voraussetzung für einen hohen Stoffumsatz ist die optimale Dispergierung der Sorbenspartikel voneinander und die vollständige Vermischung mit dem Gasstrom mittels eines druckgasbetriebenen Injektors. Da jedoch die verwendeten Sorbentien stark zur Agglomeration neigen, ist auch unter hohem Energie-

aufwand eine vollständige Dispergierung der Partikel nicht zu erzielen. **Bild 1 und 2** zeigen die Dichteverteilungskurven von nicht umgesetztem Calciumoxid und -hydroxid mit und ohne Prallkaskade im Injektor. Der Unterschied der Kurven kommt durch die unterschiedliche Dispergierwirkung des Injektors zustande, je nachdem ob mit oder ohne Prallkaskade gearbeitet wird. Der Wiederanstieg der Dichteverteilungskurve über  $100 \mu\text{m}$  ist auf nicht dispergierte Agglomerate zurückzuführen, da das Ausgangsmaterial keine Partikel größer  $100 \mu\text{m}$  enthält.

Für den Betrieb des Injektors ist es daher wenig sinnvoll, mit maximalen Drücken an der Injektordüse eine vollständige Dispergierung zu erzwingen. Zum einen erfordert dies einen hohen Energieaufwand und zum anderen gelangt mit dem Treibstrahl und der angezogenen Nebenluft im Partikelstrom sehr viel Luft in das



**Bild 1:** Dichteverteilung von Calciumhydroxid (links) und Calciumoxid (rechts): Dispergierung mit Injektor Rodos bei 3 bar Strahldruck ohne Prallkaskade (Institut für mechanische Verfahrenstechnik, TU-Clausthal)



**Bild 2:** Dichteverteilung wie vor: Dispergierung mit Injektor Rodos bei 5 bar Strahldruck mit eingesetzter Prallkaskade (Institut für mechanische Verfahrenstechnik, TU-Clausthal)

Abgas. Abhilfe schafft hier der Betrieb des Injektors mit komprimiertem Abgas. Die zusätzlich eingebrachte Luft stört die Entschwefelung, da die Temperatur und die relative Feuchte des Abgasstroms verringert wird und die Konzentrationen der unterschiedlichen Gase verändert werden.

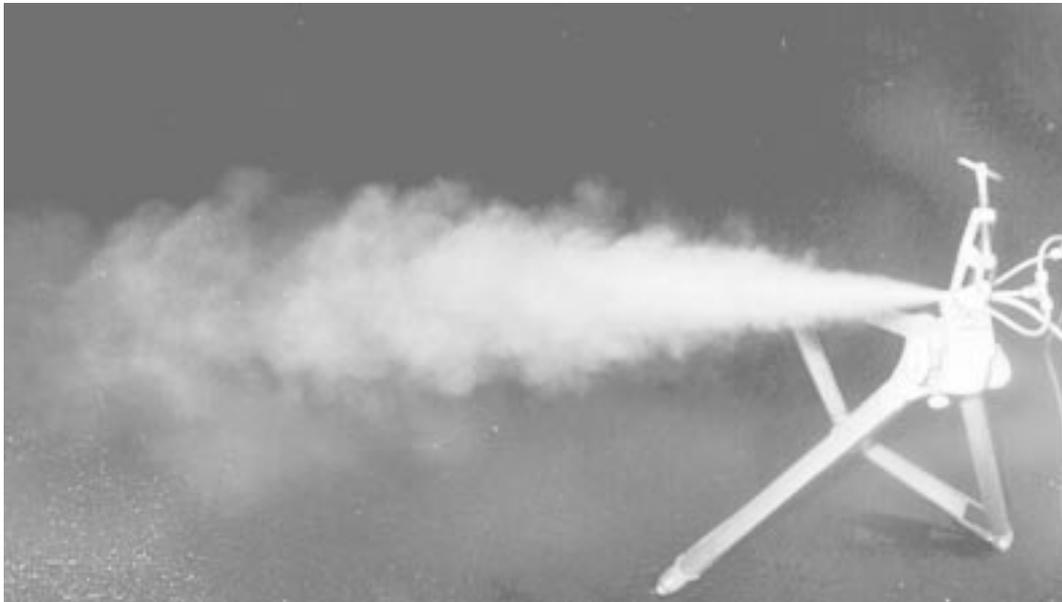
Die grundsätzlichen Anforderungen an den Injektor für die Entschwefelungsanlage sind daher

- minimierter Treibgasdurchsatz
- trockener Transport des Feststoffs bis zur Düse
- Dispergierung in den Abgasstrom
- Vermeidung von Rückströmungen und Partikelablagerungen oberhalb des Injektors durch übermäßige Verwirbelung

Die ausgeführte Konstruktion des Injektors beruht auf

Baugröße und die Befestigung des Injektors an dessen Zuleitungen für Druckgas und Feststoff ermöglichen darüberhinaus den einfachen Ein- und Ausbau sogar im laufenden Betrieb der Entschwefelungsanlage.

**Bild 3** zeigt den 1,8 m langen Partikelfreistrahl eines Injektors während des Tests auf maximalen Feststoffdurchsatz. Diese Bauform wies drei Treibstrahldüsen von je 0,7 mm Innendurchmesser auf und erreichte einen Feststoffmassenstrom von über 5 kg/h bei einem Gesamtluftdurchsatz von ca. 0,5 bis 1 m<sup>3</sup>/h. Für die Anwendung innerhalb der Entschwefelungsanlage ist dieser Injektor jedoch nicht geeignet, da dieser zuviel Luft in den Entschwefelungsprozeß einbrächte. Nach dem gleichen Bauprinzip wurde daher die oben ge-



**Bild 3:** Test einer Injektordüse auf maximalen Feststofftransport

einem Zuführrohr für Feststoff von 4 mm lichter Weite, an dessen Ende 3 Bohrungen von 0,4 mm Durchmesser die Mittelachse unter einem Winkel von 30° schneiden. Der Achsenschnittpunkt der drei Treibstrahldüsen fällt mit dem Ende des Zuführrohrs zusammen, so daß der Feststoff unmittelbar nach der Zone maximaler Beschleunigung ins Freie tritt.

Das Rohr, durch das der Feststoff von außen in die Entschwefelungsanlage geleitet wird, tritt über einen Flansch waagrecht seitlich in die Anlage ein und verläuft ungestört und mit großem Biegeradius bis zur senkrechten Düse des Injektors. Durch diese Bauform und dadurch, daß der Feststoff mit trockener Nebenluft bis zur Injektordüse gefördert wird, ist die Gefahr des Verstopfens stark vermindert. Die geringe

nannte, kleinere Bauform ausgeführt, deren Test auf Durchsatz und Dispergierwirkung noch ausstehen.

## 2.2 Trennung von Gas und Feststoff

Die Trennung des sehr feuchten Abgases von den Sorbenspartikeln unmittelbar nach der Entschwefelungsreaktion ist notwendig, da das Gas durch eine verbleibende geringe Schwefeldioxidkonzentration korrosiv ist und nicht durch die folgenden Prozeßstufen laufen sollte. Eine Taupunktunterschreitung muß sicher vermieden werden, solange das Abgas mit Feststoff beladen ist, da die Partikel während des Durchlaufs durch die Reaktionszone Wasser sowohl absorbiert, als auch adsorbiert haben. Dadurch neigt

der Feststoff stark zu Anbackungen, auch wenn noch keine Taupunktunterschreitung eingetreten ist. Die bisherigen Betriebserfahrungen beim Abscheiden der verwendeten Additive, die mit einem Zyklon und einer Filterpatrone gewonnen wurden, haben gezeigt, daß der Feststoff zwangsgeführt werden muß, da dieser nach der Berührung einer Oberfläche fest anhaftet. Diese Restriktion ist für die Konstruktion des kontinuierlich arbeitenden Abscheiders für diesen Prozeß von wesentlicher Bedeutung.

Daraus folgt weiterhin, daß der Abscheider den Feststoff weitgehend rieselfähig austragen sollte. Das adsorbierte Wasser der Partikel erhöht deren Haftkraft und erschwert oder verhindert damit die weitere mechanische Behandlung des Feststoffs, wie z. B. das Sichten, Mahlen und Transportieren.

Allgemein formuliert sind die Anforderungen an die Funktionen, die der Abscheider mindestens erfüllen muß, die Herbeiführung eines Transports der Partikel quer zur Strömung, das Aufbringen und Sammeln der Partikel an einer Oberfläche und das Abtransportieren der Partikel von der Oberfläche. Der Mechanismus des Abtransports muß dabei prinzipiell verschieden vom Mechanismus des Antransports sein, um eine gegenseitige Störung der beiden Vorgänge zu verhindern.

Das Auffinden einer geeigneten Lösung der Abscheideaufgabe gelingt durch eine systematische Bearbeitung der oben genannten Anforderungen unter Berücksichtigung der Erfordernisse des Prozesses:

- Der Transport der Partikel quer zur Strömung kann durch Kräfte wie Schwerkraft, Fliehkraft, elektrostatische Kraft oder durch Diffusion herbeigeführt werden.
- Die Partikel treffen auf eine glatte oder poröse Oberfläche, die vom Gas um- oder durchströmt wird und haften dort. Umgekehrt trifft die abscheidende Oberfläche auf die Partikel, wie z. B. bei Tropfenabscheidern.
- Zum Abtransport muß die Haftkraft aufgehoben und die Partikel anderweitig transportiert werden, ohne daß diese in den Gasstrom zurückgelangen, aus dem sie abgeschieden wurden. Der Abtransport kann vom Abscheidvorgang zeitlich, räumlich oder funktionell unterschiedlich sein.

Der Entschwefelungsprozeß bedingt einige Restriktionen, so daß nicht alle oben genannten Möglichkeiten zur Abscheidung offenstehen. Die wichtigsten sind:

tionen, so daß nicht alle oben genannten Möglichkeiten zur Abscheidung offenstehen. Die wichtigsten sind:

- Die abzuscheidenden Partikel sind im Mittel sehr klein (siehe Bild 1 und 2), bilden jedoch, je nach Prozeßbedingungen mehr oder weniger große Agglomerate. Das bedeutet, daß die Schwerkraft keine ausreichende Wirkung erbringt. Andererseits muß die Trennleistung des Abscheiders an die unterschiedlichen Prozeßbedingungen anpaßbar sein.
- Diffusionskräfte überbrücken nur geringe Distanzen oder erfordern große Zeiträume, so daß sie für diesen Prozeß wenig geeignet ist.
- Eine Innenfiltration steht der Gewinnung der Partikel entgegen, da diese nicht einfach aus dem Filtermedium zurückgewonnen werden können. Ebenso ungeeignet sind Gaswaschverfahren, da die Partikel trocken weiterverarbeitet werden.
- Die Partikel dürfen nicht chemisch verändert werden, da sie sonst nicht mehr für den Kreisprozeß geeignet sind.

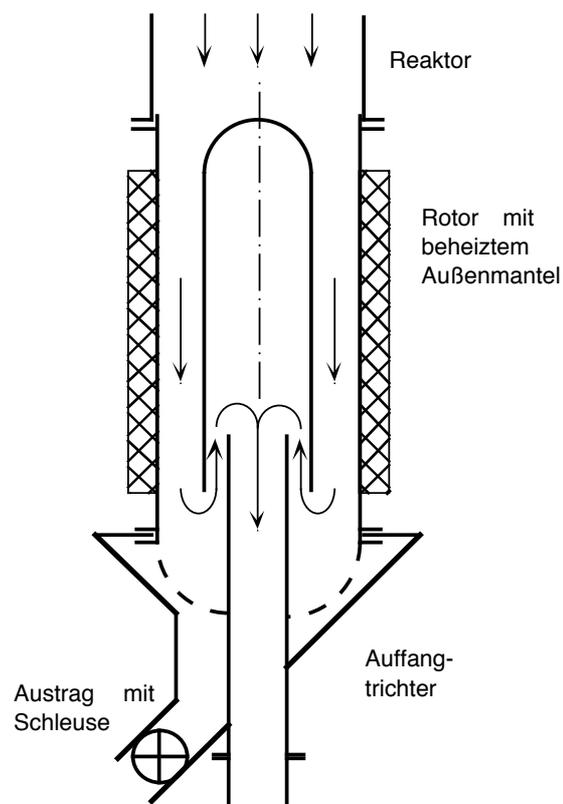


Bild 3: Prinzipskizze des Abscheiders

Eine mögliche Lösung für diese Abscheideaufgabe besteht in der Konstruktion eines aktiven Abscheiders, einer verfahrenstechnischen Maschine, die die

Zentrifugalkraft zur Abscheidung nutzt und die abgechiedenen Partikel durch aktive Elemente austrägt. **Bild 4** zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Zentrifugalabscheiders, dargestellt ohne die maschinenbaulichen Elemente der Lagerung und des Antriebs. Der Abscheider verfügt über einen beheizten Außenmantel, um eine Trocknung der Partikel zu erzielen.

Der Abscheider folgt unmittelbar auf den Entschwefelungsreaktor. Dort herrscht eine senkrechte Abwärtsströmung, um die Bildung von Anbackungen zu minimieren. Im Abscheider gerät die Strömung in Rotation und zentrifugiert die Partikel innerhalb des Ringspalts auf den beheizten Mantel. Dort tritt eine Trocknung der Partikel ein, das verdampfte Wasser wird dem Abgas über die Strömungsumlenkung ausgetragen.

Der Feststoffaustrag erfolgt über einen Schaber, der die Partikel von der Mantelfläche löst und nach unten befördert. Dessen Arbeitsweise kann kontinuierlich erfolgen, wenn er fest eingebaut wird, oder nur zeitweise in Betrieb genommen werden, wenn die Arbeit des Abscheiders in die Phasen Abscheiden und Abreinigen getrennt wird.

Der Feststoff rieselt aus dem unten offenen Rotor in den Auffangtrichter, aus dem er über eine Zellrad-schleuse aus dem Prozeß ausgetragen wird.

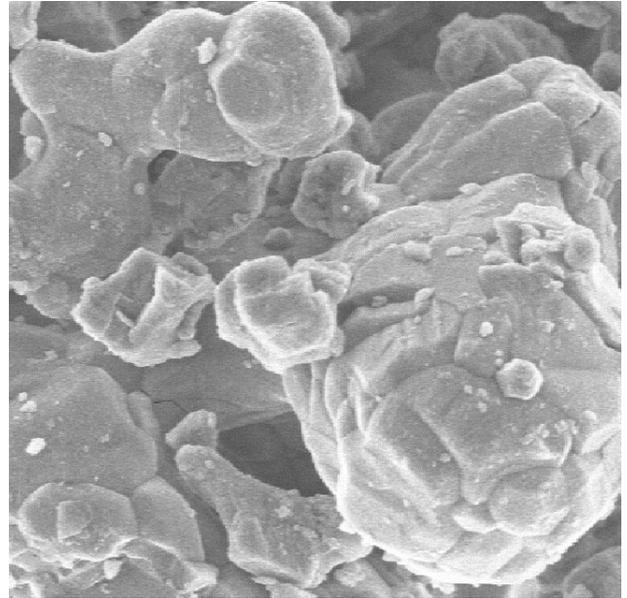
Die Abdichtung des rotierenden Abscheiders erfolgt über berührungsfreie Labyrinthdichtungen, durch die jedoch ein geringer Leckstrom dringen kann. Die Saugzugregelung stellt einen geringen Unterdruck im Reaktor ein, so daß kein Entweichen von Abgas im Betrieb eintritt. Aus Sicherheitsgründen ist der Abscheider jedoch in ein gasdichtes Gehäuse einzubauen, da im Experimentierbetrieb Abgas mit hohen Schwefeldioxidkonzentrationen auftreten kann, dessen Entweichen in die Technikumsräume sicher vermieden werden muß.

### 2.3 Konzept für Sichtung und Mahlung

Der Kreislaufprozeß mit der Rückgewinnung und Wiederverwertung nur teilweise umgesetzten Sorbens erfordert zur Einhaltung der Feststoffmassenbilanz die Durchführung zweier grundsätzlich unterschiedlicher Aufgaben: zum einen muß das teilweise reagierte Sorbens vom ausreagierten getrennt werden und zum anderen ist ein gewünschter Feststoffholdup im Kreislauf einzuhalten. Je nach Betriebszu-

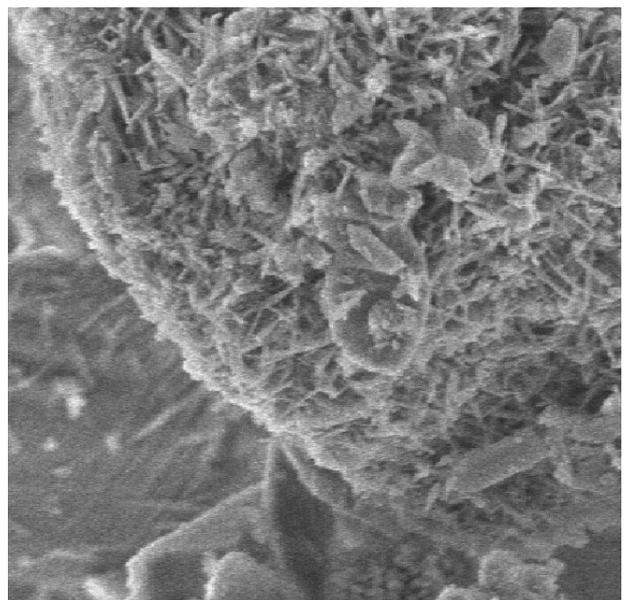
stand der Anlage (Anfahren, Lastwechsel,...) wechseln diese Aufgaben, die jedoch beide durch entsprechende Anlagenteile geleistet werden müssen.

Teilreagiertes von ausreagiertem Sorbens zu trennen, kann nur gelingen, wenn es eine Trenngrenze



**Bild 5:** CaO vor der Reaktion: dichte, kompakte Partikel  
Abbildungsmaßstab: 2cm = 1 µm

gibt, unterhalb derer die Sorbenspartikel innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit im Reaktor durchreagieren. Oberhalb dieser Grenze reagieren die Partikel mehr oder weniger vollständig, je nach Partikelgröße und -form, Porosität, Agglomerationszustand und Reaktionsbedingungen, da die chemische Reaktion nur an der Oberfläche der Partikel stattfindet und



**Bild 6:** CaO nach der Reaktion: an der Oberfläche gebildete Reaktionsprodukte bedecken die Partikel mit einem feinkristallinen Überzug  
Abbildungsmaßstab: 2cm = 1 µm

die gebildeten Reaktionsprodukte die weitere Reaktion hemmen. Die **Bilder 5 und 6** zeigen, in welcher Weise sich auf der Oberfläche der unreaktierten Sorbenspartikel sich die Reaktionsprodukte aus der Entschwefelungsreaktion anlagern.

Der Kreislaufprozeß arbeitet ideal, wenn die zur Entschwefelung stöchiometrisch notwendige Mindestmenge Sorbens zudosiert wird und nach maximal soviel Durchläufen durch die Reaktionszone ausreagiert, wie an Feststoffholdup im Kreis gefahren werden kann. In diesem Fall wird nur ausreagiertes Material ausgetragen, dessen Korngröße bis zur Trenngrenze des Sichters heranreicht. Der Sichter arbeitet dann im „Nennbetrieb“.

Abweichungen hiervon, z. B. durch geringere Schwefeleinbindungen in das Sorbens, erfordern größere Mengen Sorbens und es muß zur Vermeidung eines Feststoffstaus teilreagiertes Material ausgeschleust werden. In diesem Betriebszustand muß überschüssiger Feststoff durch einen Teilabzug nach dem Abscheider aus dem Kreislauf entnommen werden. Der Sichter kann zu dieser Aufgabe nicht herangezogen werden, da dieser auf die Einhaltung einer bestimmten Trenngrenze hin konstruiert ist. Ein Ausschleusen von Feststoff mit bestimmtem Massenstrom läuft der grundsätzlichen Wirkungsweise eines Sichters entgegen.

Die Sichtung und Aufbereitung nach klassischem verfahrenstechnischem Konzept des Mühle-Sichter-Kreislaufs dient der Gewinnung des Feinguts, wobei das aus der nachfolgenden Sichtung erhaltene Grobgut zur erneuten Mahlung zurückgeführt wird.

Die Sichtung in dem hier untersuchten Entschwefelungskreisprozeß dient der Gewinnung des Grobguts und sollte unmittelbar nach der chemischen Reaktion stattfinden, denn

- Ankommendes Feingut ist weitgehend durchreagiert und kann aus dem Kreisprozeß entfernt werden. Dadurch gelangt kein Feingut in die Aufbereitung, das nicht aufbereitet werden kann.
- Im Anfang vorhandene und im Reaktor gebildete Agglomerate, die nur teilweise chemisch umgesetzt sind, werden in das Grobgut verwiesen und zur Aufbereitung weitergeleitet

Eine Sichtung nach der Aufbereitung würde ein Feingut liefern, das sowohl vollständig reagiertes als auch

teilweise umgesetztes Material enthielte und daher nicht ausgetragen werden sollte.

Innerhalb des Kreislaufs findet die Aufbereitung des teilreagierten Sorbens statt. Die Aufgabe des Aufbereitungsverfahrens besteht darin, die Schicht aus Reaktionsprodukten aufzubrechen und darunter befindliches nicht umgesetztes Sorbens freizulegen. **Bild 6** zeigt beispielhaft, wie eine Schicht feinkristallin abgechiedener Reaktionsprodukte die Oberfläche des Sorbenspartikels belegen. Eine Einzelkornzerkleinerung (Mahlung) wird den besonderen Partikeleigenschaften nicht gerecht, denn

- die Partikel sind mit einem Medianwert von unter 10  $\mu\text{m}$  sehr klein, eine weitere Zerkleinerung ist nur unter hohem Energieaufwand möglich,
- die hier verwendeten Sorbentien neigen sehr stark zur Agglomeration, so daß nur geringe Stoffmengen überhaupt als Einzelkorn vorliegen,
- die Agglomerate zeigen das Verhalten großer Partikel, die mit einer Schicht von Reaktionsprodukten bedeckt werden, d. h. daß innenliegende Partikel kaum oder nicht an der Reaktion teilhaben.

Das bedeutet für das Aufbereitungsverfahren, daß das Zerkleinern einzelner Partikel nur bis zu einer unteren Grenze anzustreben ist, oberhalb deren die Partikel einen nennenswerten Teil unreaktierten Materials beinhalten. Die wichtigste Wirkung der Aufbereitung ist dabei das Auflösen der Agglomerate, wobei jedoch die Neubildung der Agglomerate innerhalb der Transportwege und im Reaktor nicht verhindert werden kann.

Für die Auswahl und die detaillierte Auslegung des Aufbereitungsverfahrens sind weitergehende Analysen zu den Eigenschaften teilreagierter Sorbenspartikel vorzunehmen. Dabei ist insbesondere zu zeigen, welchen Anteil gebundenen Schwefel die Partikel in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser zeigen. Mit diesen Ergebnissen ist auch der Sichter auszulegen, der das „Abscheideorgan“ für den chemisch gebundenen Schwefel bildet.